N° d'Ordre : 5
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 6320

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ALAIN BARBIER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DANS LE TEMPS, DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE LA GLACE OBTENUE PAR VOIE IRRÉVERSIBLE

Soutenu le 10 Novembre 1971 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Examinateurs : M. C. LAFARGUE, Professeur.

M. L. BABIN, Maître de Conférences.

M. A. MARTINEZ, Maître de Conférences.

- 1971 -

N° d'Ordre : 5
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 6320

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ALAIN BARBIER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DANS LE TEMPS, DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE LA GLACE OBTENUE PAR VOIE IRRÉVERSIBLE

Soutenu le 10 Novembre 1971 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Examinateurs : M. C. LAFARGUE, Professeur.

M. L. BABIN, Maître de Conférences.

M. A. MARTINEZ, Maître de Conférences.

- 1971 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mon Maître,

Monsieur le Professeur C.LAFARGUE,

en témoignage de ma profonde gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0013

A Michelle,

A Virginie,

A tous les miens.

A tous ceux qui m'ont éduqué.

Cette étude a été réalisée à l'Université de PAU, dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Thermodynamique et Physique Moléculaire sous la direction de Monsieur le Professeur C.LAFARGUE.

Tout au long de ce travail il n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses encouragements. Je suis heureux de lui exprimer ici ma profonde et respectueuse gratitude et de l'assurer de mon attachement.

Je prie Monsieur le Professeur A.ROUSSET, Membre correspondant de l'Académie des Sciences de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Messieurs L.BABIN et A.MARTINEZ, Maîtres de Conférences pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir bien voulu accepter de juger cette étude.

Il m'est tout particulièrement agréable de remercier ici Messieurs F.BOITELET et R.CAZABAN-MARQUE dont les expériences effectuées dans le cadre de leurs Diplômes d'Etudes Approfondies m'ont permis de compléter mes propres recherches.

Je remercie aussi très vivement tous mes camarades de laboratoire dont j'ai toujours apprécié l'excellent esprit d'équipe et la cordialité, notamment Monsieur C.BONED qui a relu les épreuves de ce manuscrit.

Enfin je ne saurais oublier d'adresser mes plus vifs remerciements à tout le personnel du Laboratoire et du Secrétariat dont l'aide efficace et le dévouement ont permis la réalisation de cet ouvrage.

S O M M A I R E

NOTATIONS EMPLOYEES ..... p. 3

INTRODUCTION GENERALE ..... p. 7

CHAPITRE I - POSITION DU PROBLEME

1 GENERALITES ..... p. 11
2 . RESULTATS FONDAMENTAUX ..... p. 12
3 . MISE AU POINT ..... p. 12
4 . METHODE EXPERIMENTALE ..... p. 13

CHAPITRE II - MESURES RELATIVES

1 . INTRODUCTION ..... p. 17
2 . TECHNIQUE EXPERIMENTALE ..... p. 17
3 . RESULTATS EXPERIMENTAUX ..... p. 24
4 . RECAPITULATION ..... p. 51

CHAPITRE III - MESURES ABSOLUES

1 . INTRODUCTION ..... p. 55
2 . TECHNIQUE EXPERIMENTALE ..... p. 55
3 . CARACTERES GENERAUX DE L'EVOLUTION ..... p. 66
4 . RESULTATS EXPERIMENTAUX ..... p. 72
5 . RECAPITULATION p.107

CHAPITRE IV - ANALYSE CRITIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 . PERMITTIVITE COMPLEXE ε^* D'UN DIELECTRIQUE REEL p.111
2 . CONDUCTIVITE, ABSORPTION DIPOLAIRE ET EVOLUTION DE ε^* p.116
3 . CARACTERES GENERAUX DE L'EVOLUTION p.119
4 . INFLUENCE DES PARAMETRES EXTERIEURS SUR LA CINETIQUE D'EVOLUTION .. p.121
5 . PERMITTIVITE STATIQUE ε_s p.130
6 . DEUXIEME RELAXATION p.132
7 . INTERPRETATION D'ENSEMBLE p.134

CONCLUSION GENERALE p.147

B I B L I O G R A P H I E p.153

E R R A T A

p. 35 β) Point de rotation. (3° ligne)

lire $\log \nu_{R_o} = 3,9 \pm 0,1$ au lieu de $\log \nu_{R_o} = 3,9$

p. 47 δ) Point de rotation. (4° ligne)

lire $\log \nu_{R_o} = 3,9 \pm 0,1$ au lieu de $\log \nu_{R_o} = 3,9$

p. 65 Figure XX (4° ligne)

lire $\theta \sim 0°C$ au lieu de $\tau \sim 0°C$

p. 79 (1° ligne)

lire h) Evolution et absorption. au lieu de h) Evolution et résonance.

p. 101 a) Point de rotation. (8° ligne)

lire $\log \nu_{R_o} = 3,9 \pm 0,1$ au lieu de $\log \nu_{R_o} = 3,9$

(9° ligne)

lire $T_{R_o} = 273°K \pm 2°K = 0°C \pm 2°C$ au lieu de $T_{R_o} = 273°K = 0°C$

p. 112 (11° ligne)

lire $\frac{\chi(\omega)}{j \varepsilon_o \omega}$ au lieu de $\frac{\chi_\omega}{j \varepsilon_o \omega}$

p. 129 4° Paragraphe (6° ligne)

lire perturbent au lieu de perturbe

NOTATIONS EMPLOYEES

ε^*	permittivité relative complexe de l'échantillon.
ε'	partie réelle de ε^*
ε''	partie imaginaire de ε^*
τ	temps de relaxation diélectrique de l'échantillon.
U	énergie d'activation du processus de relaxation.
log A	facteur de fréquence du processus de relaxation.
ε_s	permittivité relative statique.
ε_∞	permittivité relative aux très hautes fréquences.
k	constante de Boltzmann.
ω	pulsation du champ appliqué $\omega = 2\pi\nu$
ν_c	fréquence correspondant au maximum d'absorption.
T_c	température correspondant au maximum d'absorption associée à la fréquence ν_c.
T_{c_o}	température de conservation fixe de l'échantillon.
ν_{c_o}	fréquence de référence correspondant à l'absorption pour l'étude de l'évolution à température fixe (ou fréquence d'absorption en début d'évolution).
ν_{R_o}	fréquence du point de rotation dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$
T_{R_o}	température du point de rotation dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$
T_R	température de discontinuité dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$
ν_R	fréquence de discontinuité dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$
e	épaisseur de l'échantillon de glace.
φ	état de surface physique de l'électrode.
n	nature de l'eau utilisée.
θ	degré de surfusion.
N/X	concentration en sel d'une solution saline.
κ	constante de temps des équations cinétiques.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le passage de l'état liquide à l'état solide peut se faire soit progressivement (réversibilité) soit brutalement (irréversibilité). Dans ce dernier cas, le liquide se trouve, à un certain moment, en équilibre métastable. Il faut entendre par là que de faibles perturbations adéquates peuvent entraîner la solidification du système.

Le solide obtenu par voie irréversible à partir du liquide surfondu (liquide en équilibre instable à une température inférieure à sa température de congélation) possède des propriétés physiques qui peuvent différer notablement de celles du solide obtenu par voie "réversible".

L'étude de ces différences fournit des renseignements sur le solide formé à partir du liquide surfondu et, par voie de conséquence, des renseignements sur ce dernier.

L'eau est un liquide qui peut être maintenu facilement en surfusion entre certaines limites. La rupture de l'état de surfusion fournit de la glace irréversible dont l'étude de certaines propriétés peut alors fournir d'intéressantes informations susceptibles d'éclairer nos connaissances sur le mécanisme des changements d'états.

- CHAPITRE I -

POSITION DU PROBLEME

POSITION DU PROBLEME

1. GENERALITES.

L'étude des propriétés diélectriques des polycristaux de glace obtenus par voie irréversible permet la détermination de certains paramètres caractéristiques des échantillons tels que leur temps de relaxation diélectrique τ à température T donnée, leur énergie d'activation U (donnée thermodynamique) leur permittivité statique ε_s , ou aux très hautes fréquences ε_∞ .

Des expériences effectuées par C. LAFARGUE et L. BABIN en 1963 sur de la glace formée par voie irréversible (par congélation vers -40°C d'une émulsion d'eau dispersée au sein d'un support inerte) ont permis de mettre en évidence une évolution de ses propriétés diélectriques dans le temps ; cette évolution se traduit par une diminution de l'énergie d'activation de relaxation qui passe de 0,58 eV à 0,23 eV environ, et par une diminution du temps de relaxation .

G. EVRARD (Thèse 1971) a montré l'existence d'une suite quantifiée de valeurs plus probables de l'énergie d'activation entre 0,58 eV et 0,16 eV , deux valeurs successives de cette suite différant entre elles de 0,07 eV environ .

Tous les résultats précédents avaient été observés sur des dispersions de petits cristaux de glace (quelques μ^3) . Il était intéressant de les compléter par une étude du comportement diélectrique de la glace macroscopique plus ou moins "irréversible", c'est-à-dire obtenue avec un taux de surfusion plus ou moins élevé.

Utilisant la technique des hyperfréquences J.P. LE PETIT (Thèse 1971) s'attaque à ce problème et trouve des résultats expérimentaux prévus par C. LAFARGUE .

Nous avons de notre côté, procédé à une étude des propriétés diélectriques de la glace polycristalline en basses fréquences (100 Hz - 300 KHz).

En raison de la complexité des phénomènes, nous avons été conduits à utiliser tout d'abord la technique expérimentale employée par C. EVRARD (D.E.S. 1967) dite de "mesures relatives", pour dégager l'allure générale des phénomènes. Les paramètres accessibles, sont dans ce cas, l'énergie d'activation de relaxation U et le facteur de fréquence log A par l'intermédiaire de la fréquence ν_c qui correspond au maximum d'absorption à une température T_c donnée. Nous avons complété ces informations en effectuant des mesures absolues qui nous ont permis de caractériser tous les paramètres de la relaxation à savoir : ε_s , ε_∞ et τ .

2 . RESULTATS FONDAMENTAUX .

Quelle que soit la technique expérimentale utilisée les propriétés diélectriques d'échantillons de glace polycristalline se modifient au cours du temps.

Cette évolution se traduit à température fixe T_{c_o} par une variation des paramètres diélectriques ε' et ε'' et par une augmentation de la fréquence d'absorption ν_c . Cette évolution est irréversible.

Lorsque, après un certain temps de conservation de l'échantillon à température fixe T_{c_o} , on fait varier la température, cette augmentation de ν_c entraîne une diminution du temps de relaxation τ et de l'énergie d'activation U qui passe au cours du temps de 0,60 eV à 0,16 eV .

3 . MISE AU POINT .

Si ν_c désigne la fréquence correspondant au maximum d'absorption de l'échantillon de glace à la température T_c , et si l'on porte sur un même diagramme log ν_c en fonction de $1/T_c$, on constate que les différents points expérimentaux sont parfaitement alignés.

On est donc conduit à représenter log ν_c par une expression de la forme :

$$\log \nu_c = -\frac{b}{T_c} + a$$

ou encore :

$$\log \nu_c = \frac{U}{2,3\,k\,T_c} + a$$

le paramètre U a les dimensions d'une énergie (k constante de Boltzmann).

d'où

$$\nu_c = A \cdot e^{-\frac{U}{kT_c}}$$

avec $a = \log A$

Les deux paramètres caractérisant la relaxation sont donc l'énergie d'activation U , et le paramètre log A que nous appellerons facteur de fréquence.

I . METHODE EXPERIMENTALE.

La détermination de la fréquence du maximum d'absorption ν_c correspondant à une température T_c de l'échantillon, se fait de façon différente suivant la technique expérimentale utilisée :

- Soit, à fréquence fixe ν_c , en effectuant un balayage en température, l'analyse d'impédance permettant de déterminer la température T_c correspondante (mesures relatives).

- Soit, à température fixe T_c , en effectuant un balayage en fréquence, les valeurs des permittivités $\varepsilon'(\nu)$ et $\varepsilon''(\nu)$ permettant de déterminer la fréquence ν_c correspondante (mesures absolues).

Nous allons dans les deux prochains chapitres qui suivent, étudier en détail ces techniques et décrire les résultats expérimentaux obtenus.

- CHAPITRE II -

MESURES RELATIVES

MESURES RELATIVES

1 . INTRODUCTION

Pour savoir dans quelle mesure les résultats trouvés par C. LAFARGUE et L. BABIN , et G. EVRARD sur des dispersions sont bien dus à la glace même,et non à l'état de dispersion des cristaux, il était intéressant d'étudier en utilisant la même technique expérimentale, la glace macroscopique obtenue par voie irréversible.

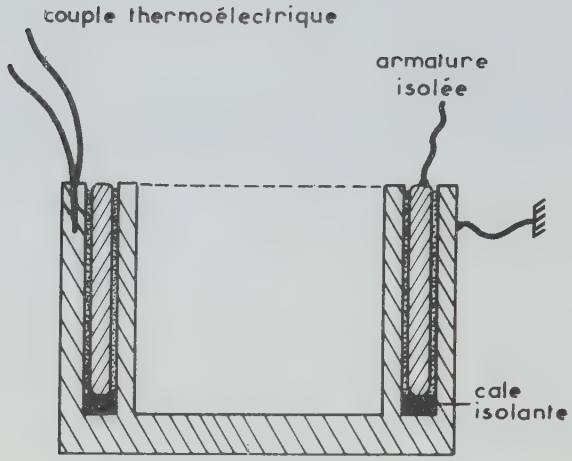
La méthode utilisée est fort intéressante car elle permet d'accéder directement -par une seule mesure- aux paramètres de la relaxation diélectrique τ et U sans passer par la détermination des paramètres ε' et ε'' . On exploite d'une façon directe la relation fondamentale du chapitre précédent; ν_c étant fixé , un balayage en température (par températures décroissantes) permet facilement d'obtenir T_c par analyse d'impédance.

Le caractère irréversible de l'évolution d'une part, la rapidité des mesures comparée à celle de l'évolution d'autre part, justifient la validité de la technique mise en oeuvre. Ils rendent possible la multiplication des expériences, permettant ainsi un abord plus aisé du problème posé et de vérifier la reproductibilité des phénomènes observés.

2 . TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

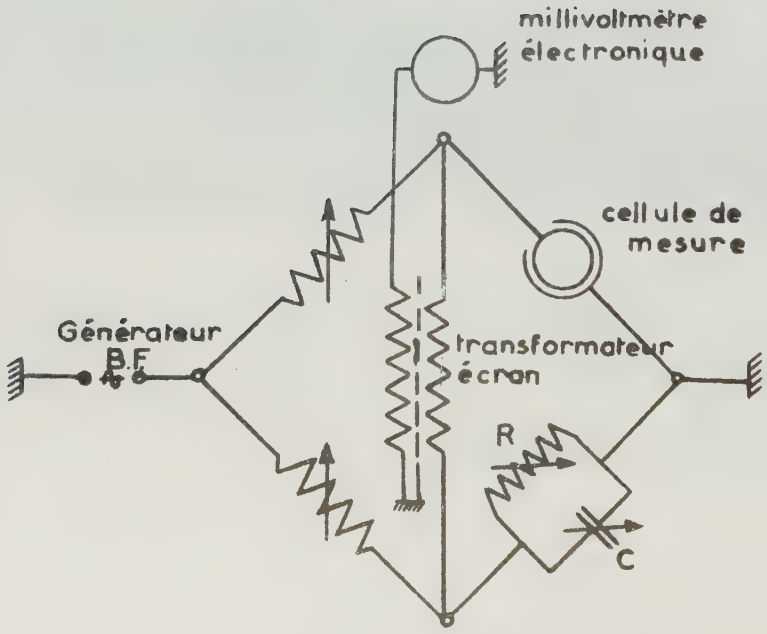
A) Appareillage utilisé.

L'eau permutée est introduite dans une cellule de mesure dont les caractéristiques sont identiques à celles utilisées pour les dispersions. C'est une cellule cylindrique (Figure Ia) en laiton, formée d'un anneau creux à l'intérieur duquel rentre un autre anneau cylindrique qui ménage une épaisseur



CELLULE DE MESURE

I - a

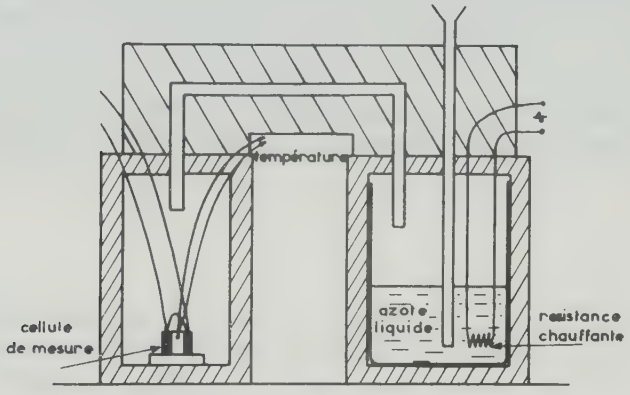


ANALYSE D'IMPEDANCE
PONT DE MESURE

I - b

Figure I

de diélectrique de l'ordre de 3/10 mm entre les armatures du condensateur. Le calage de l'armature intérieure est assuré par un fil de nylon de 28/100 mm qui supporte très bien des températures allant jusqu'à -200°C . A vide la capacité de la cellule est de l'ordre de 200 pF . La cellule est connectée aux bornes d'un pont d'impédance alimenté en basses fréquences, pont capacitif de Scherring avec résistance parallèle sur le condensateur de mesure (Figure Ib). La source de tension alternative est un générateur B. F. allant jusqu'à 40 KHz et donnant une tension stable comprise entre 0 et 50 Volts. Nos mesures ont été généralement effectuées sous une différence de potentiel de 10 V. La détection se fait à l'aide d'un millivoltmètre électronique qui possède une borne à la masse, comme le générateur. C'est pourquoi nous avons dû employer un transformateur de liaison dont les caractéristiques permettent théoriquement une utilisation limitée à 40 KHz . Les boîtes de résistances utilisées garantissent également une utilisation correcte jusqu'à 40 KHz , le stabilisateur de tension permettant de bonnes mesures à partir de 500 Hz . Ce dispositif permet de déceler des variations de capacité inférieures au 1/100 en valeur relative et des variations de résistance shunt de quelques pour cent. Cette cellule est introduite dans une chambre isolée thermiquement de l'extérieur et refroidie à l'aide d'un courant d'azote froid provenant d'un générateur à azote liquide dont nous indiquons ci-après le schéma de principe (Figure II) .



Dispositif de refroidissement

FIGURE II

Une résistance ohmique plongeant dans l'azote liquide,aux bornes de laquelle on établit une différence de potentiel variable entre 0 et 260 V grâce à un rototransformateur, permet de régler le débit d'azote gazeux et par suite la vitesse de refroidissement. Ce dispositif permet d'obtenir un taux de refroidissement régulier de 1° à 4°C par minute jusqu'à -100°C environ.

Le repérage de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple B T E - C T E préalablement étalonné avec une précision de l'ordre du demi-degré.

B) Préparation des cellules.

α) Faible taux d'irréversibilité.

La cellule est refroidie jusqu'à 0°C - ε . La capacité C est initialement très grande de l'ordre du m. F , la résistance R est par contre faible,de l'ordre de 50 Ω . On amorce alors la congélation par introduction d'un germe de glace. Le changement d'état se repère facilement par mesure d'impédance ou d'après la valeur de la tension aux bornes de la cellule.

En effet,cette différence de potentiel qui ne peut dépasser 5 Volts quand l'eau est liquide,croît progressivement jusqu'à son maximum (50 V) au fur et à mesure que la congélation s'effectue. Une adaptation d'impédance se fait donc aux bornes du générateur.

La température reste constante égale à 0°C tant que l'eau n'est pas entièrement congelée : la masse d'eau congelée par seconde est de l'ordre de $1\,mm^3$.

Par ailleurs la capacité C aux bornes de la cellule accuse une chute considérable passant du mF à 2 000 pF environ. La résistance R croît très vite de 50 Ω à 30 kΩ en fin de congélation. Ces variations sont évidemment dues aux différences des propriétés diélectriques de l'eau et de la glace. Rappelons que si C_a est la capacité à vide de la cellule de mesure ou capacité active :

$$C = \varepsilon' C_a$$

$$R = \frac{1}{\varepsilon'' C_a \omega}$$

ω représente la pulsation , $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ est la permittivité relative complexe de la glace.

β) Taux d'irréversibilité plus important.

Pour pouvoir maintenir l'eau en surfusion jusqu'à des températures plus basses, il convient de l'isoler le plus parfaitement possible de l'extérieur. A cet effet nous avons protégé la cellule en enrobant le bord supérieur de paraffine et de mastic à vide. Nous avons pu obtenir ainsi des degrés de surfusion de l'ordre de 6°C et 12°C.

La détection de la congélation se fait de la même façon que dans le

cas de la glace obtenue avec un faible taux d'irréversibilité. Simplement, la variation de tension aux bornes de la cellule est très brutale, ainsi que la variation de capacité et de résistance. De plus, le changement de phase étant exothermique, la réaction est détectable à l'aide du thermocouple qui indique alors une élévation de température.

C) Détection de l'absorption.

Si à température fixe T_c on effectue un balayage en fréquence ν, en portant dans un diagramme ε'' (resp. R) en fonction de ν (ou $\log \nu$) on constate que la courbe obtenue passe par un maximum (resp. min.). La fréquence correspondant à ce maximum est la fréquence de relaxation ν_c : nous l'appellerons pour abréger "fréquence d'absorption".

De même si à fréquence fixe ν_c on effectue un balayage en température, en portant dans un diagramme R (resp. ε'') en fonction de T (ou 1/T) on constate que la courbe obtenue passe par un minimum (resp. max). La température correspondant à ce minimum (resp max) sera la température de relaxation T_c ou encore température d'absorption.

Pour la suite de notre exposé, nous conviendrons d'appeler température et fréquence d'absorption la température T_c et la fréquence ν_c qui correspondent au maximum d'absorption, donc au minimum de résistance R_c (Figure III a).

Parallèlement, on peut tracer la courbe donnant la variation de la capacité C en fonction de la température T (ou 1/T). Elle présente un point d'inflexion qui correspond d'ailleurs au minimum de résistance R_c (Figure III b). Ce dernier varie en fonction de la fréquence et de la température d'absorption tandis que la capacité C_c est d'autant plus grande que la fréquence ou la température d'absorption sont plus basses.

D) Energie d'activation et évolution.

L'absorption est donc caractérisée par des valeurs de la température et de la fréquence qui fournissent un point dans le diagramme $\log \nu_c$ en fonction de $1/T_c$. En opérant sur différentes fréquences, on obtient une série de points qui s'alignent en général parfaitement ainsi que nous l'avons déjà indiqué. Chacune des droites obtenues appelées "droites d'absorption", définit sans ambiguité l'énergie d'activation U et le facteur de fréquence $\log A$ à l'instant considéré. Dans la plupart des cas, nous avons déterminé les caractéristiques de

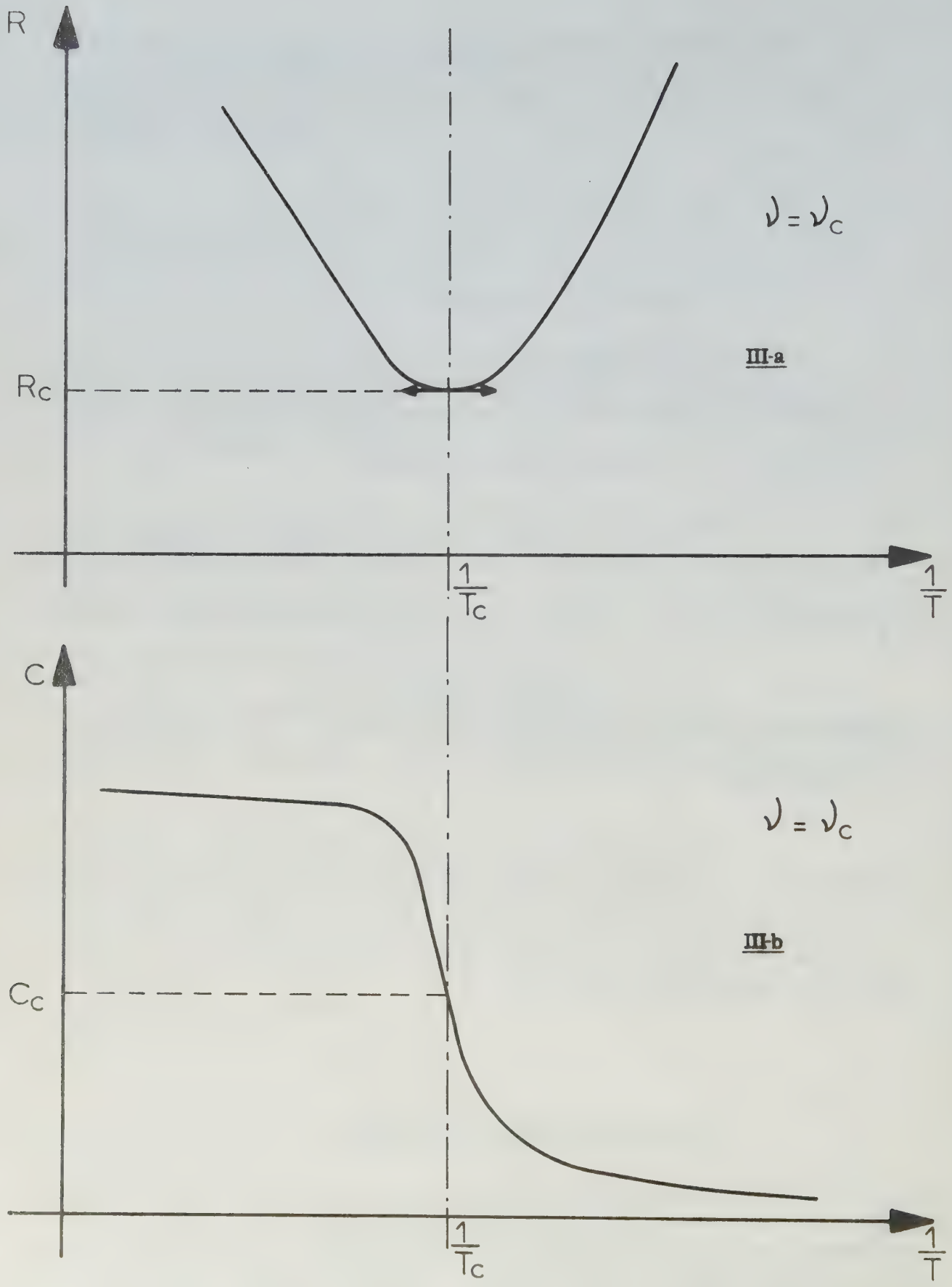


Figure III : Capacité et résistance à l'absorption.

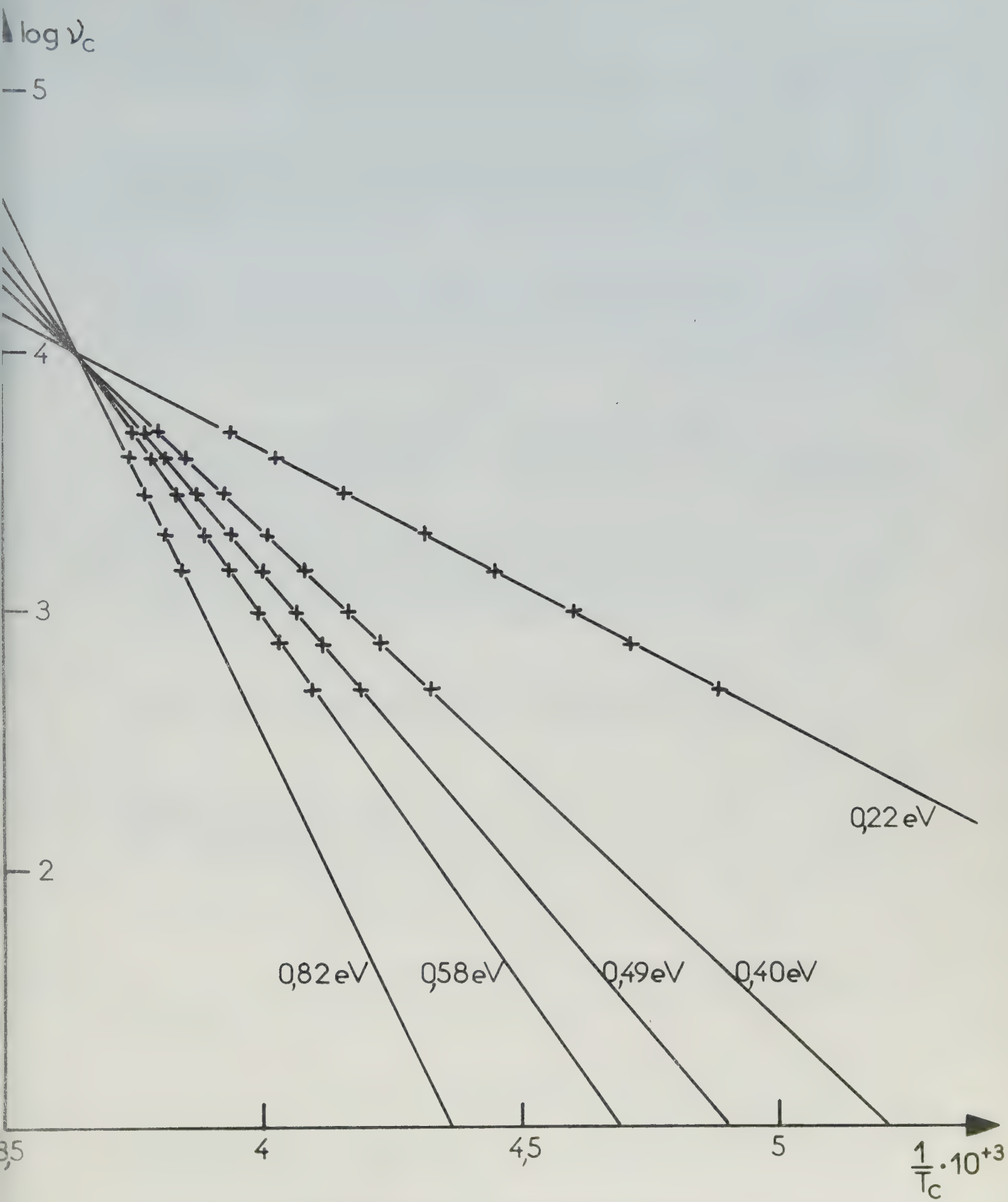


Figure IV : Glace réversible - Diagramme log $\nu_c = f(\frac{1}{T_c})$

l'absorption à partir de droites définies par 6 , 7 et 8 points expérimentaux (Figure IV).

Nous avons mené l'expérience de la façon suivante : Nous refroidissons la cellule, à fréquence fixe, à partir de sa température de conservation ; lorsque le minimum de résistance est atteint nous passons sur une fréquence inférieure; la nouvelle absorption correspond alors à une température plus basse.

Cette méthode est rendue valable par le fait que durant le temps relativement court d'une mesure, l'évolution irréversible des propriétés diélectriques - lente au bout d'un certain temps de conservation (environ deux heures)- est tout à fait négligeable .

L'énergie d'activation U obtenue est caractéristique de l'évolution des propriétés diélectriques pendant une durée de temps t à la température de conservation T_{c_o} .

L'échantillon de glace préparé dans la cellule de mesure est placé dans une enceinte à température fixe T_{c_o} pendant le temps t . La mesure (refroidissement à partir de T_{c_o}) est effectuée à l'expiration de ce délai. L'énergie d'activation U et le facteur de fréquence log A obtenus correspondent donc au temps t .

Les valeurs de U et log A pour différents t nous permettent de suivre les variations des propriétés diélectriques de notre échantillon au cours du temps .

Remarquons que nous pouvons soit effectuer plusieurs mesures pour différents t sur le même échantillon, soit étudier pour différents t , différents échantillons congelés en même temps dans les mêmes conditions .

3 . RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A) Glace obtenue à partir d'un très faible taux d'irréversibilité.

Pour de la glace macroscopique formée à 0°C - ε l'énergie d'activation varie de 0,80 eV à 0,22 eV au cours de l'évolution.

α) Evolution pour différentes températures de conservation.

Température de conservation de -3°C (Tableaux I et II).

L'absorption ne s'obtient pas toujours immédiatement après la congélation. Une conservation de l'échantillon de une à trois heures à température fixe est nécessaire,avant d'obtenir un minimum de résistance lors d'un refroidissement.

Les premières énergies d'activation déterminées sont comprises entre 0,80 eV et 0,60 eV, pour un temps de conservation allant de une heure à trois heures. Nous mettons même en évidence une énergie de 0,82 eV (log A = 19,2) au bout de trois heures à -3°C.

De quatre heures à 15 jours, l'énergie U passe de 0,66 eV à 0,36 eV , log A de 16,2 à 10,6 eV.

A ce stade de l'évolution apparaît aux fréquences les plus basses un mécanisme de relaxation différent,que nous appellerons "deuxième relaxation" et qui s'étend progressivement aux fréquences plus élevées au détriment du mécanisme de relaxation déjà existant que nous appellerons "première relaxation". L'énergie d'activation correspondante est de l'ordre de 0,22 eV . La température à laquelle ce phénomène commence à se manifester est en général inférieure à -40°C. Nous reparlerons plus loin de ce résultat important.

De quinze jours à un mois U évolue de 0,38 eV à 0,30 eV . L'énergie d'activation de la deuxième relaxation se maintient à 0,22 eV , et se développe toujours au détriment de la première.

Enfin, au bout de deux mois l'énergie d'activation de l'échantillon est de 0,22 eV (Tableau I). L'allure générale de l'évolution est donnée par la courbe de la Figure V.

Si l'on ne prend pas la précaution d'opérer toujours dans les mêmes conditions, une certaine dispersion apparaît dans les résultats.

Cette dispersion semble pouvoir être attribuée à plusieurs facteurs, en particulier le champ appliqué durant la mesure et l'effet des cycles successifs de refroidissement et réchauffement.

Nous avons signalé précédemment deux façons d'opérer : soit pour différents t étudier différents échantillons congelés en même temps dans les mêmes conditions, soit pour différents t étudier toujours le même échantillon. Dans ce second cas un effet de cycle de refroidissement-réchauffement intervient et les résultats obtenus sont différents de ceux fournis par la première méthode. Cette différence apparaît toujours dans le même sens. On constate que les cycles de refroidissement-réchauffement ralentissent le mécanisme d'évolution (Tableau VI - Figure VI). C'est pourquoi nous nous sommes limités à utiliser exclusivement la première méthode pour les autres températures de conservation.

Energie d'activation U en fonction du temps de conservation t à la température de -3°C

Glace formée à 0°C - ε
(différents échantillons identiques étudiés à différents t)

t_{heures}	U_{eV}	log A
1	0,80 - 0,70 - 0,65	19 - 18,70 - 15,6
3	0,82 - 0,66	19,2 - 16,01
4	0,65 - 0,62	15,60 - 15
5	0,60 - 0,58	14,90 - 14,60
7	0,55	14,20
12	0,53	13,86
18	0,51	13,35
24	0,51	13,30
48	0,50	13,10
72	0,48	12,90
96	0,45	12,40
144	0,44	12,25
192	0,41	11,65
288	0,40 0,22 2° rél.	11,02 8,19
360	0,35 0,22 2° rél.	10,40 8,20
504	0,32 0,22 2° rél.	9,85 8,18
720	0,30 0,22 2° rél.	9,70 8,19
1440	0,22	8,20

TABLEAU I

Energie d'activation U en fonction du temps de conservation t à la température de -3°C

Glace formée à 0°C - ε (un échantillon étudié à différents t)

t heures	U eV	log A
4	0,66	16,05
6	0,60	14,85
12	0,58	14,70
24	0,57	14,60
48	0,54	13,95
96	0,51	13,30
144	0,48	12,84
192	0,46	12,50
288	0,45	12,39
504	0,44	12,20
720	0,41 0,22 2° rél.	11,60 8,30

TABLEAU II

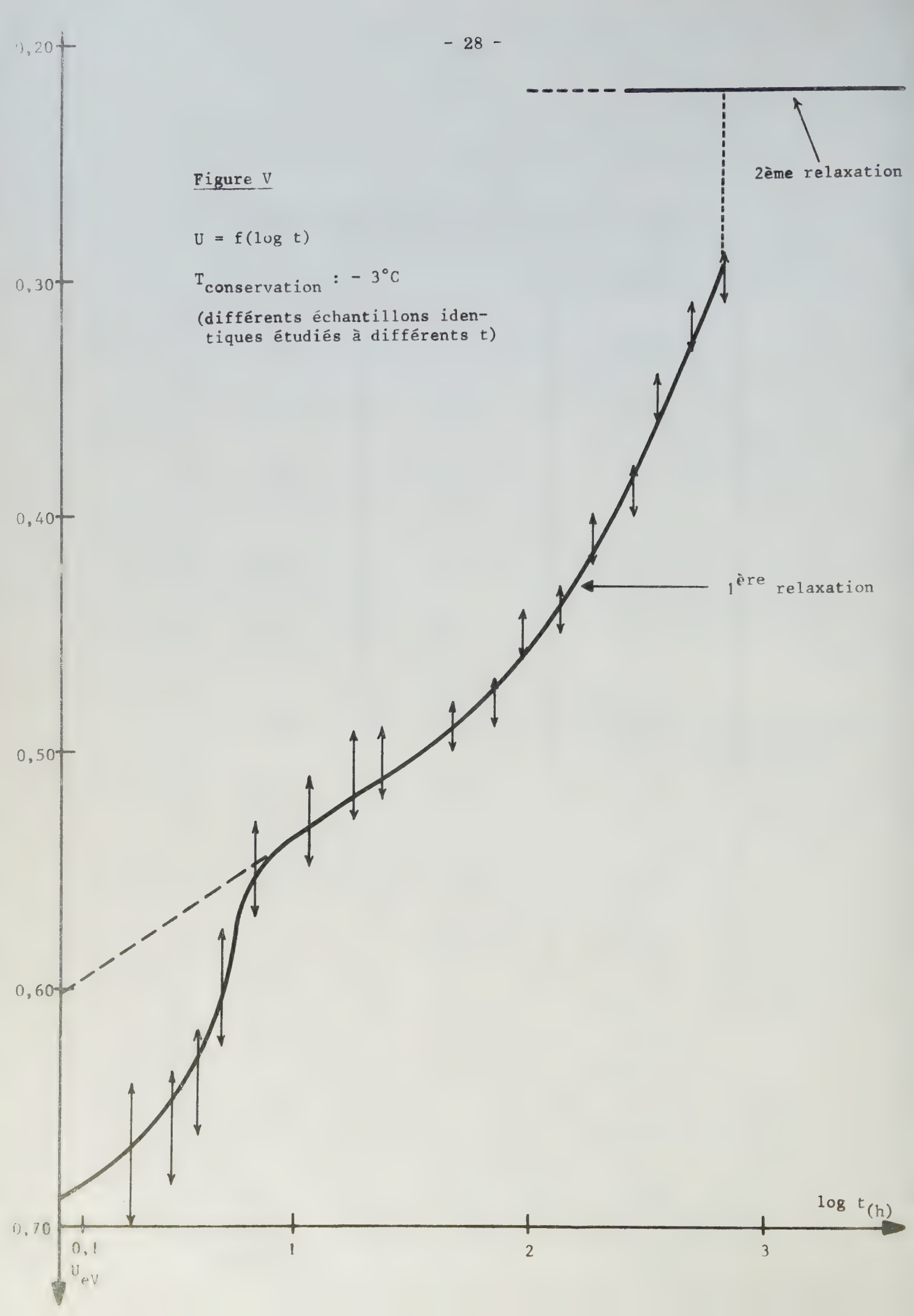


Figure V

U = f(log t)

$T_{conservation}$: - 3°C

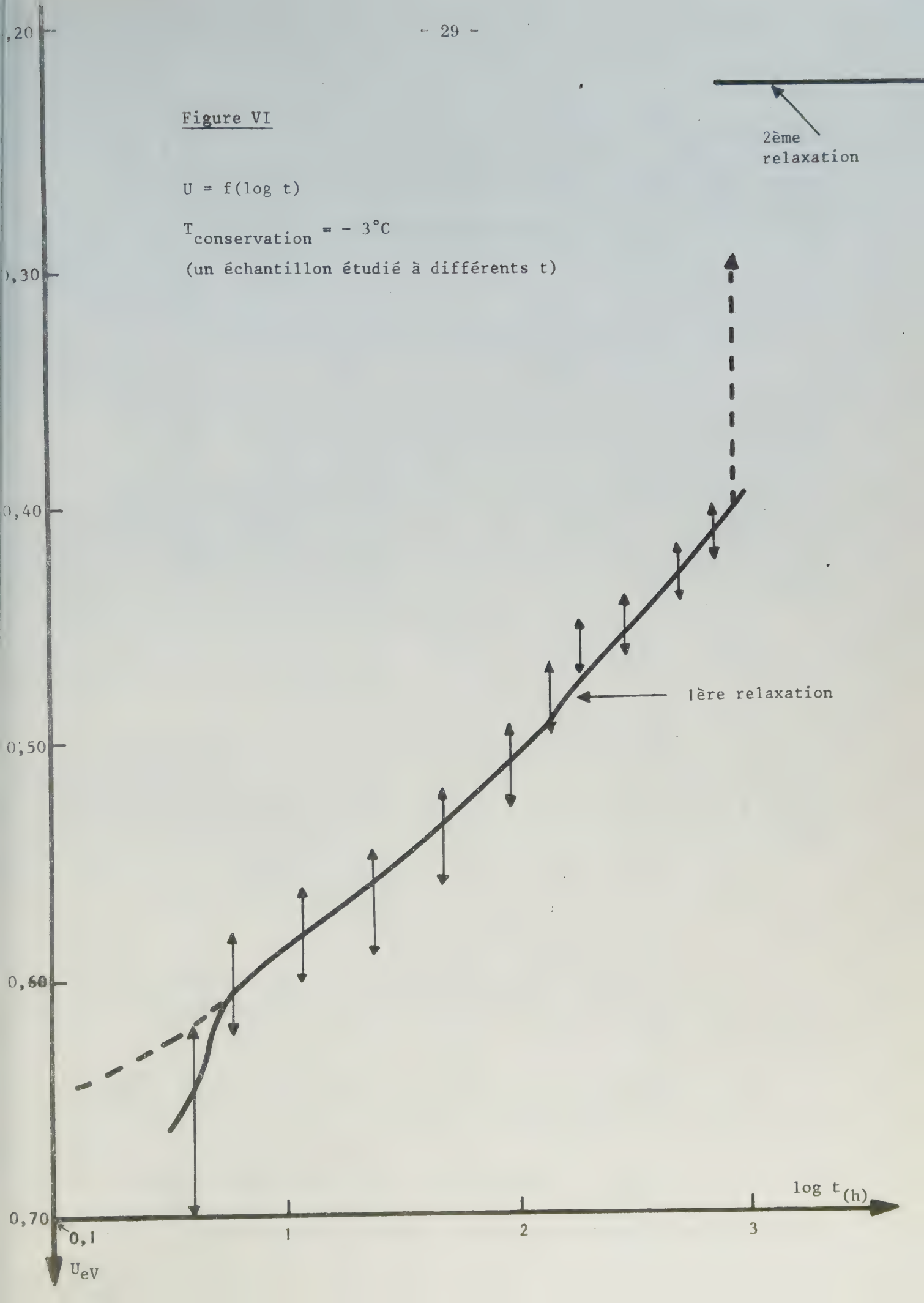
(différents échantillons identiques étudiés à différents t)

Figure VI

U = f(log t)

$T_{conservation}$ = - 3°C

(un échantillon étudié à différents t)



D'après le nombre (très grand) d'expériences faites au bout du même laps de temps t , les résultats obtenus sont dès lors reproductibles à 5 % près lorsque $0,60\,eV < U < 0,70\,eV$, à 4 % lorsque $0,50\,eV < U < 0,60\,eV$ et à 2 % lorsque U est inférieur à $0,50\,eV$. Une légère dispersion subsiste encore : elle est représentée sur les Figures V , VI et VII par des flèches parallèles aux ordonnées , dont le milieu a pour coordonnées la valeur moyenne observée.

Température de conservation de -10°C (Tableau III)

Après deux heures passées à cette température la glace présente une énergie d'activation de $0,73\,eV$ pour un échantillon et $0,68\,eV$ pour un autre. Cinq heures plus tard on obtient $0,66\,eV$ et douze heures après la congélation $0,60\,eV$. Entre un jour et six jours U passe de $0,55\,eV$ à $0,50\,eV$. Après dix jours nous obtenons $0,46\,eV$, et $0,42\,eV$ au bout d'un mois avec apparition en même temps de la deuxième relaxation dont l'énergie d'activation est de $0,22\,eV$. L'énergie est $0,34\,eV$ après deux mois à -10°C, et $0,30\,eV$ au bout de trois mois pour la première relaxation . La deuxième relaxation est toujours à la limite de $0,22\,eV$ mais se développe constamment au détriment de la première (Figure VII) .

Température de conservation de -16°C (Tableau IV)

Peu de mesures ont été faites pour cette température de conservation (de même que pour celle de -40°C que nous considèrons ensuite). Néanmoins on constate qu'entre un jour et deux mois l'énergie d'activation passe de $0,60\,eV$ à $0,40\,eV$ avec apparition de la deuxième relaxation à partir de cet instant .

Température de conservation de -40°C (Tableau V)

Entre un jour et un mois de conservation à cette température U passe de $0,60\,eV$ à $0,40\,eV$; log A prend parallèlement les valeurs de 14,95 et 12,90 .

Quelle que soit la température de conservation, l'évolution rapide au début, est ralentie au cours du temps. L'allure générale est donnée par les courbes des Figures V , VI , VII .

Par ailleurs, la température de conservation est un des principaux facteurs de l'évolution. Les faibles énergies d'activation sont atteintes d'autant plus vite que cette température est plus élevée (Tableau VI).

Energie d'activation U en fonction du temps de conservation t à la température de -10°C

Glace formée à 0°C - ε
(différents échantillons identiques étudiés à différents t)

t heures	U eV	log A
1	Pas d'absorption	-
1,5	Absorption sur 2 KHz	-
2	0,73 - 0,68	17,52 - 16,58
5	0,66 - 0,64	16,20 - 15,30
12	0,60 - 0,58	14,94 - 14,60
24	0,55	14,25
48	0,53	13,90
72	0,52	13,60
144	0,50	13,30
192	0,48	12,88
240	0,46	12,44
360	0,45	12,30
504	0,44	12,21
720	0,42 0,22 2° rél.	11,85 8,30
1080	0,39 0,22 2° rél.	11,22 8,20
1440	0,34 0,22 2° rél.	10,35 8,30
1760	0,30 0,22 2° rél.	9,80 8,25

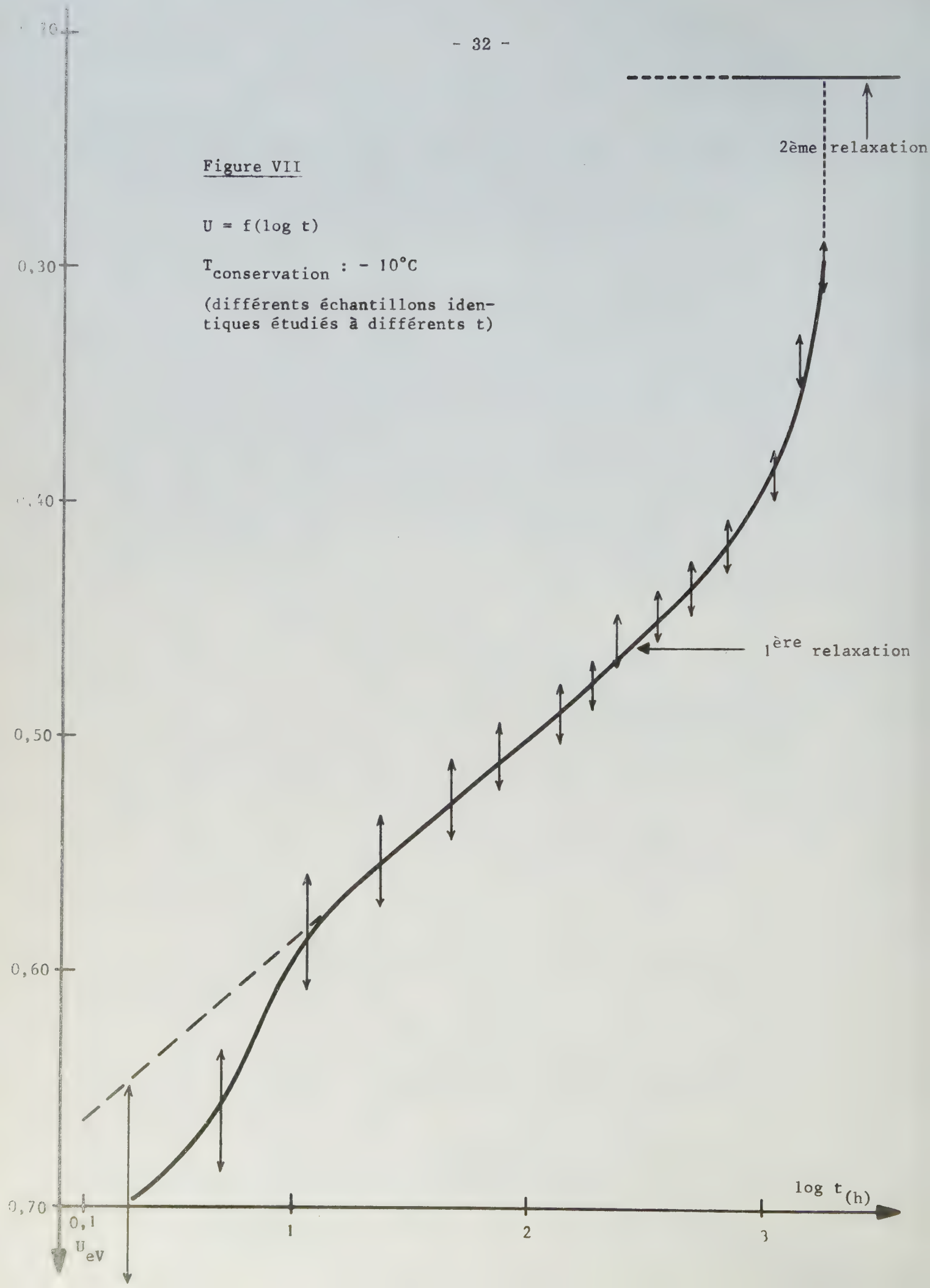
TABLEAU III

Figure VII

U = f(log t)

$T_{conservation}$: - 10°C

(différents échantillons identiques étudiés à différents t)



Energie d'activation U en fonction du temps de conversation t
à la température de -16°C

Glace formée à 0°C - ε
(différents échantillons identiques étudiés à différents t)

t_{heures}	U_{eV}	log A
24	0,60	14,90
360	0,50	13,15
720	0,45	12,40
1440	0,40 0,22 2° rél.	11,20 8,20

TABLEAU IV

Energie d'activation U en fonction du temps de conservation t
à la température de - 40°C

Glace formée à 0°C - ε
(différents échantillons identiques étudiés à différents t)

t_{heures}	U_{eV}	log A
24	0,60	14,95
360	0,55	14,30
720	0,48	12,90

TABLEAU V

Energie d'activation U en fonction de la température de conservation T_{C_o}

t heures	T_{C_o} (°C)	U eV
5	- 3	0,60
	-10	0,66
24	- 3	0,51
	-10	0,55
	-16	0,60
	-40	0,60
360	- 3	0,35
	-10	0,45
	-16	0,50
	-40	0,55
720	- 3	0,30
	-10	0,42
	-16	0,45
	-40	0,48

TABLEAU VI

β) Point de rotation.

Au cours de l'évolution la droite d'absorption pivote autour d'un point fixe dont les coordonnées ont pour valeur :

$$\log \nu_{R_o} = 3,90 \qquad \frac{1}{T_{R_o}} = 3,65 \times 10^{-3} K^{-1}$$

La température correspondant à ce point de rotation est très bien définie et est égale à 0°C à 2°C près. On constate que la droite relative à la deuxième relaxation passe également par ce point fixe.

Si l'on porte dans un diagramme log A en fonction de l'énergie d'activation U, à chaque droite d'absorption correspond un point. Les droites d'absorption passant par un point fixe cela signifie que dans le diagramme (U, log A) tous les points expérimentaux correspondants sont alignés. On voit de plus (Figure VIII) qu'ils sont uniformément répartis sur la droite, autrement dit, qu'il ne semble pas y avoir de palier de l'énergie d'activation.

γ) Etablissement de la deuxième relaxation.

Ainsi que nous l'avons signalé, il apparaît au cours de l'évolution une deuxième relaxation. Cette relaxation se manifeste aux basses fréquences par quelques points qui ne sont plus alignés sur la droite log ν_c en fonction de $1/T_c$; les températures correspondantes sont plus basses.

Au cours du temps ces points évoluent assez rapidement pour se stabiliser à des températures encore plus faibles. Ils sont alors alignés. La droite qu'ils déterminent passe par le point de rotation et fournit une valeur de l'énergie d'activation de 0,22 eV - 0,21 eV.

Parallèlement la droite correspondant à la première relaxation poursuit son évolution et on met en évidence avant sa complète disparition la limite de 0,30 eV (à 2 % près).

Nous voyons sur la Figure IX que l'on a bien affaire à deux mécanismes de relaxation différents ainsi que l'indique la variation dans l'allure de la capacité à l'absorption.

Passage des points d'une droite d'absorption sur l'autre.

Une fois la deuxième relaxation apparue aux basses fréquences, l'évolution de la première droite d'absorption se poursuit. Parallèlement la

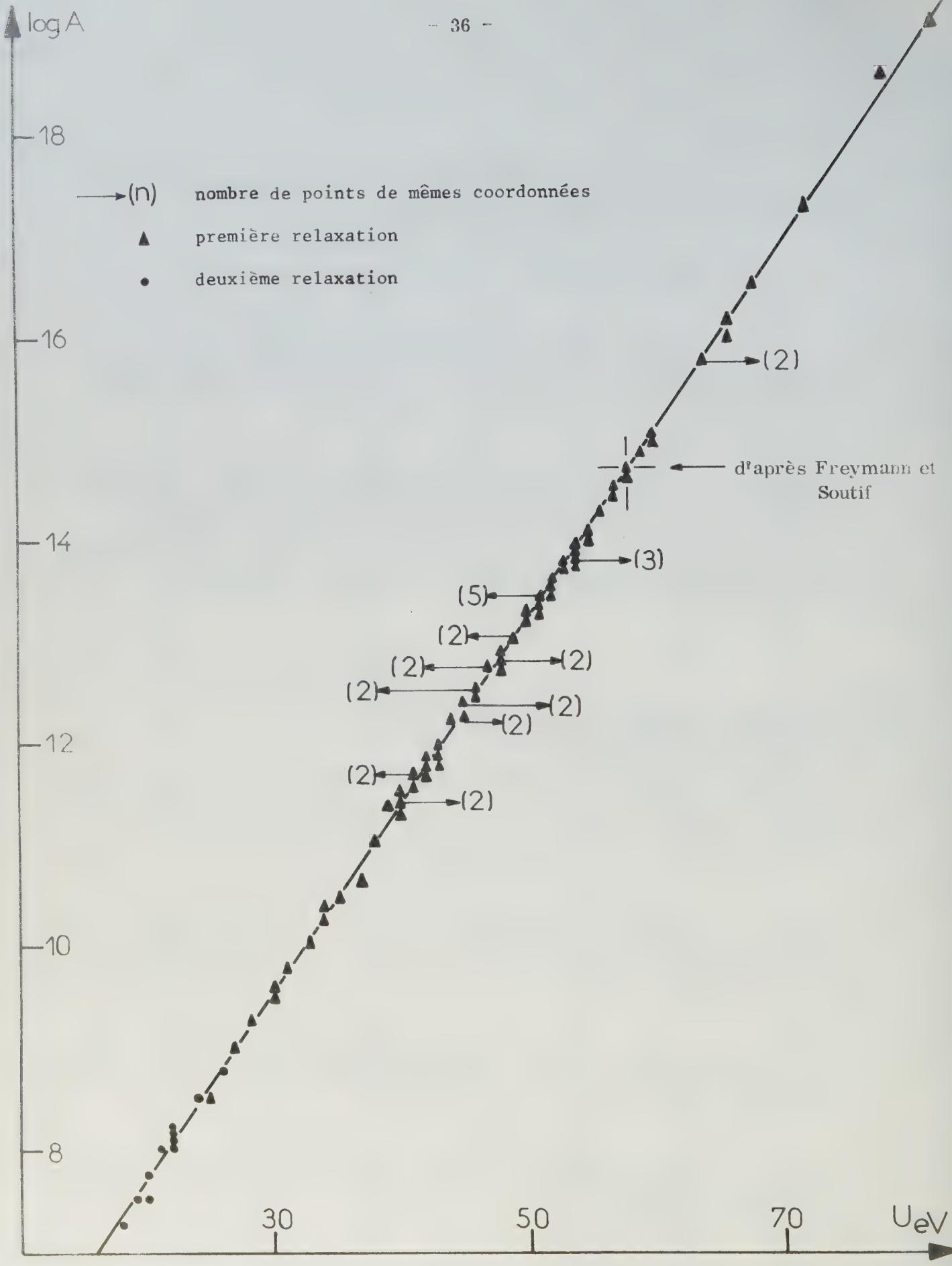


Figure VIII : Glace réversible - Diagramme U, log A.

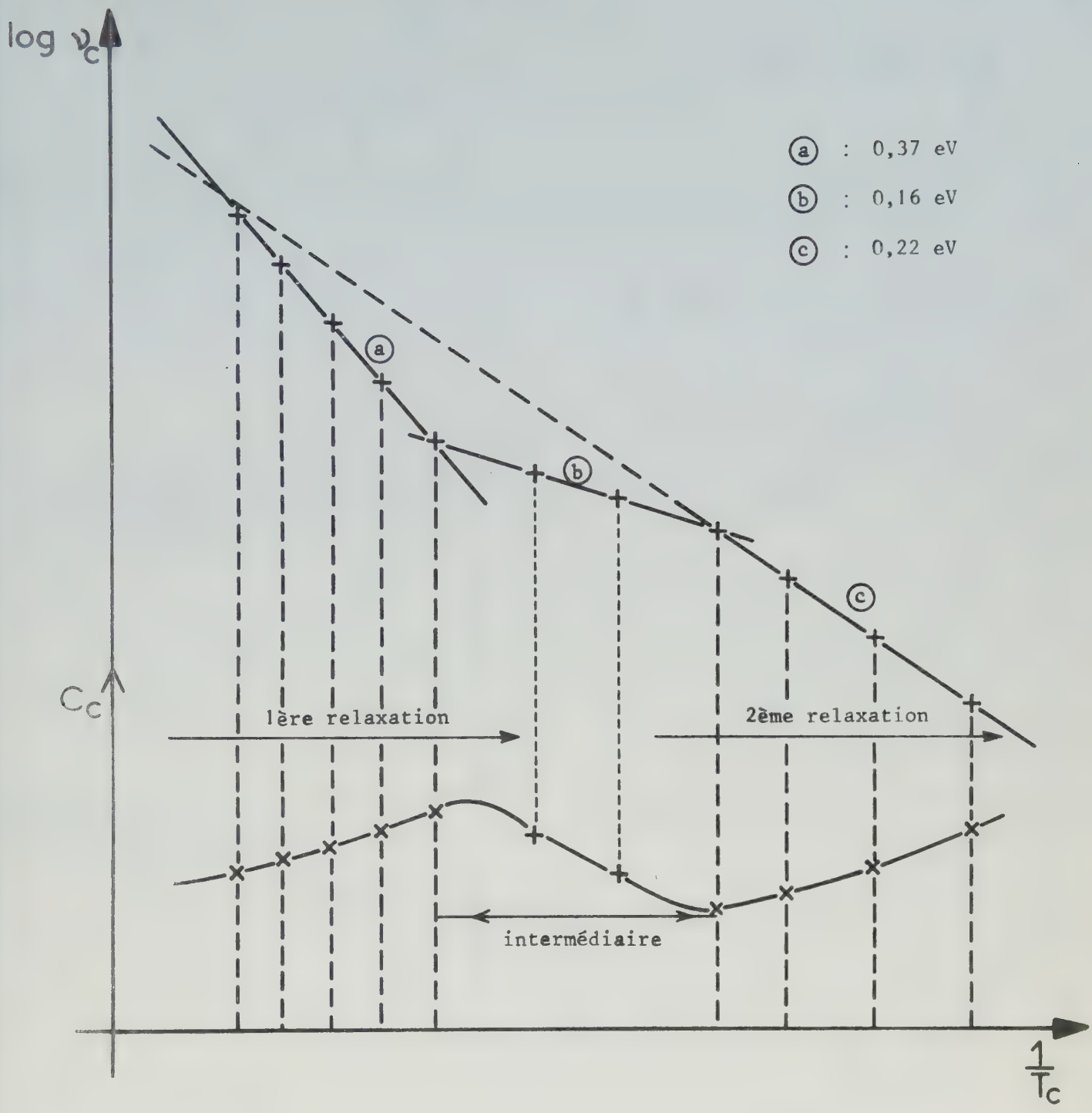
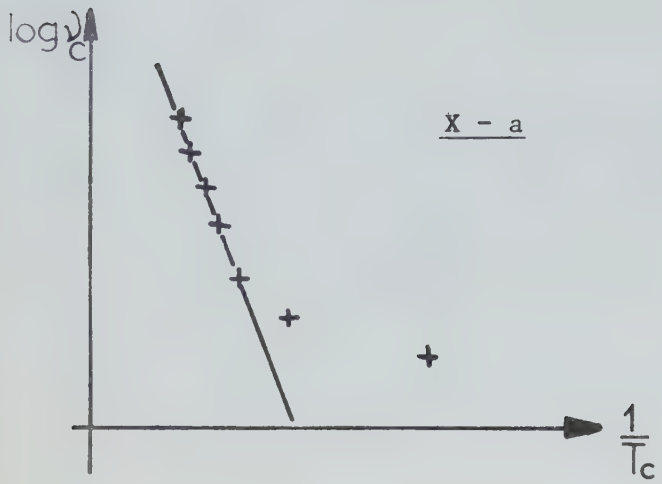
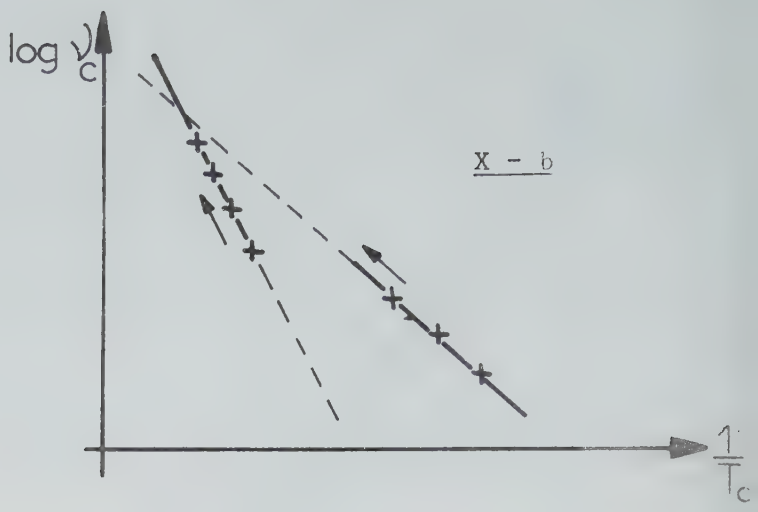
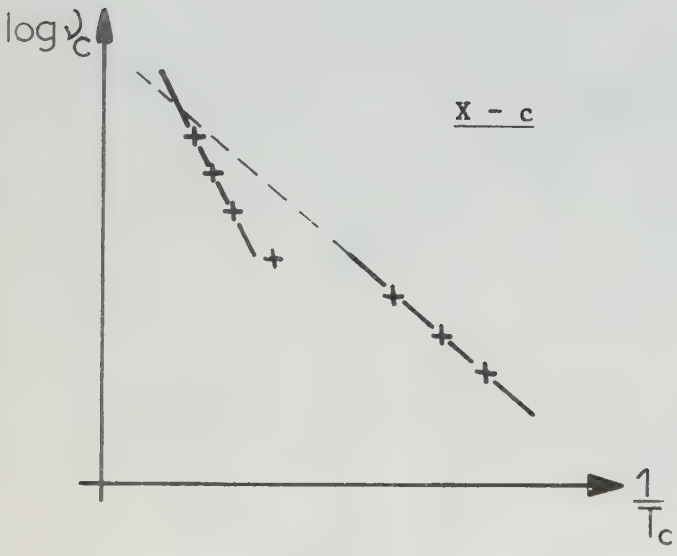
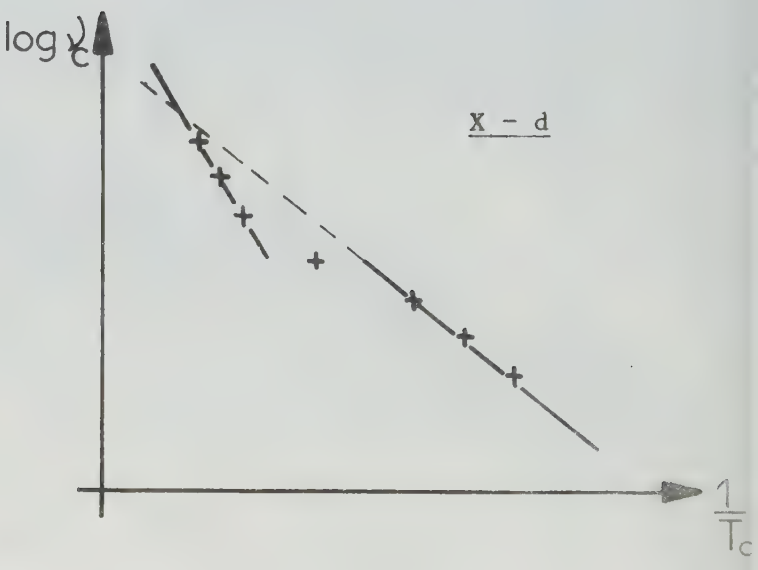


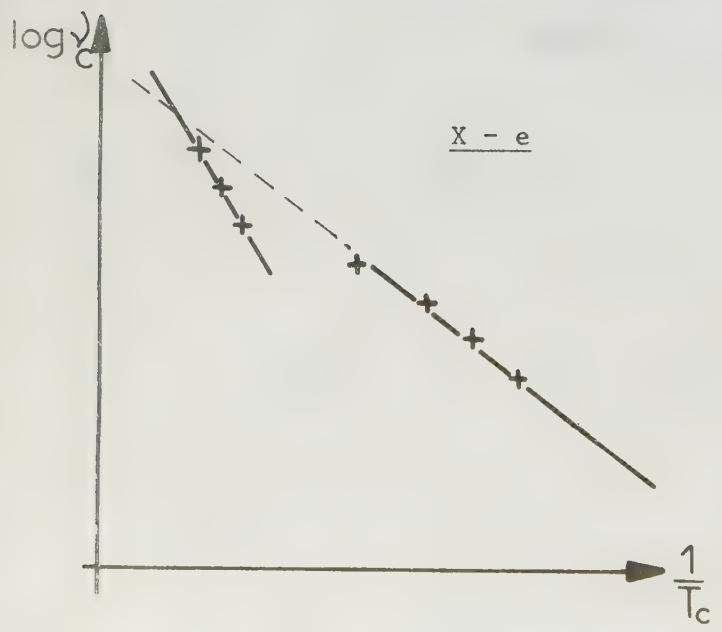
Figure IX : VALEUR de la CAPACITE pour CHAQUE POINT D'ABSORPTION.











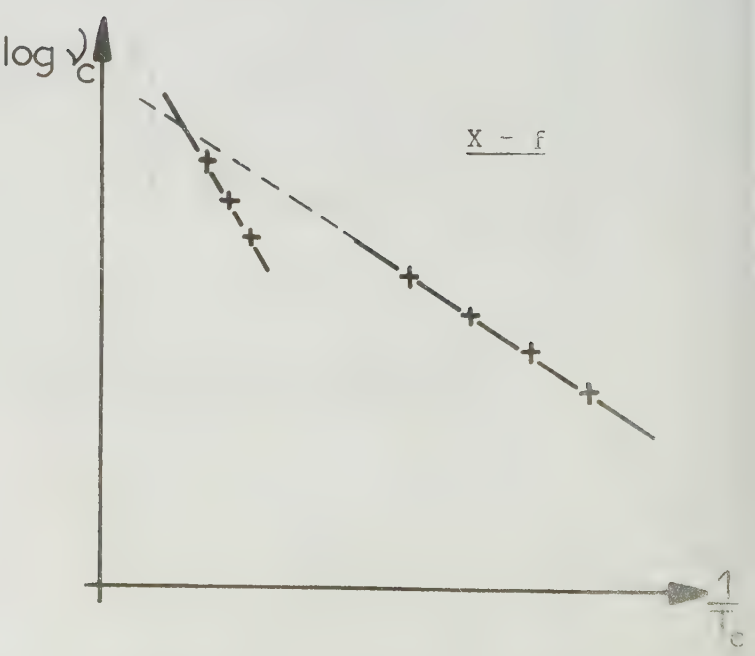


Figure X : Apparition de la deuxième relaxation.

deuxième relaxation s'établit au cours du temps vers les fréquences plus élevées au détriment de la première relaxation. L'effacement de la première droite et le développement de la deuxième s'effectuent par le glissement des points de la première droite sur la seconde. On trouvera une analyse chronologique du passage de la première relaxation à la deuxième Figures X a) b) c) d) e) f) .

Les points glissant au cours de l'évolution de la première droite à la seconde, ils se trouvent souvent entre ces deux droites et sont en général alignés. Dans le diagramme log ν_c en fonction de $1/T_c$ la pente de la droite obtenue est faible, comprise entre 0,18 eV et 0,16 eV (Figure IX b) .

Nous n'avons jamais observé de double absorption pour ν_c donné comme on aurait pu à priori le penser.

Si pour la fréquence $\nu = \nu_1$ nous avons une absorption correspondant à la première relaxation pour $T = T_1$, les courbes de résistance et de capacité en fonction de $1/T$ ne présentent aucun accident pour $T = T'_2$, température pour laquelle on pourrait attendre une deuxième absorption.

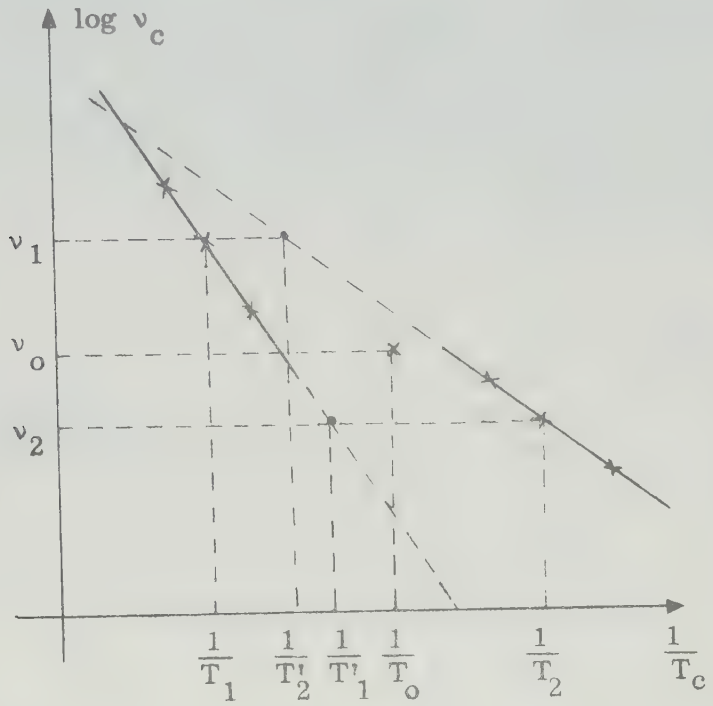


FIGURE XI

De même pour $\nu = \nu_2$ l'absorption relative à la deuxième relaxation est obtenue pour $T = T_2$, les courbes de résistance et de capacité ne présentant non plus aucun accident pour $T = T'_1$. Par ailleurs en $\nu = \nu_o$ le point d'absorption unique en $T = T_o$ se situe parfois entre les deux droites comme nous l'avons déjà signalé. Il évolue toujours pour se stabiliser sur la droite relative à la deuxième relaxation .

Nous avons d'ailleurs retrouvé ce résultat à l'aide d'une technique expérimentale un peu différente. La mesure de la capacité C et de la conductance 1/R de l'échantillon, en fonction de la température, à fréquence fixe (1 KHz), est faite à l'aide d'un pont de mesure automatique. Les valeurs sont transmises et enregistrées directement sur un diagramme. La vitesse de variation de la température et la vitesse de déroulement du diagramme enregistreur étant constantes, on obtient directement les courbes de variation de la capacité et de la conductance en fonction de la température.

Pour la fréquence $\nu = 1\,KHz$, cette conductance présente uniquement un maximum pour la température T (comprise entre 0°C et -150°C) correspondant à la température d'absorption. Nous n'avons pas mis en évidence de deuxième maximum de conductance correspondant à une deuxième absorption coexistant avec la première.

δ) Etablissement du maximum d'absorption.

Comme nous l'avons signalé précédemment, le maximum d'absorption, caractérisé par un minimum de résistance en fonction de 1/T, ne s'obtient pas toujours immédiatement après la congélation ; un laps de temps de une heure à trois heures à température fixe est nécessaire.

Le mode d'établissement du maximum d'absorption est le même quelle que soit la fréquence considérée. Aucune absorption est détectable avant une heure, la courbe de résistance en fonction de 1/T a l'allure indiquée Figure XII a. Une heure environ après la congélation, la courbe de résistance présente une inflexion horizontale pour une valeur donnée de la température T_{c1} ainsi que l'indique la Figure XII b. Après deux à trois heures le maximum d'absorption est parfaitement détectable. On observe alors un minimum de la résistance (Figure XII c) qui détermine un point de la droite d'absorption. La température correspondante T_{c2} est inférieure à celle que l'on obtenait pour le point d'inflexion T_{c1}. Au bout de trois heures environ on obtient une droite d'absorption caractérisée par les points A, B, C Figure XII d, pour lesquels la courbe de résistance a l'allure de la Figure XII c. Pour une fréquence $\nu_3 > \nu_1$ la courbe de résistance présente l'allure de la Figure XII b. La température T_3 de ce point d'inflexion $\left[1/T_3 < 1/T_1\right]$ détermine un point D aligné aux points précédents.

Enfin, nous avons remarqué que le maximum d'absorption apparaissait d'autant plus vite que la température de conservation de l'échantillon de glace était plus élevée.

Nous reprendrons cette étude dans le prochain chapitre en donnant plus de précisions.

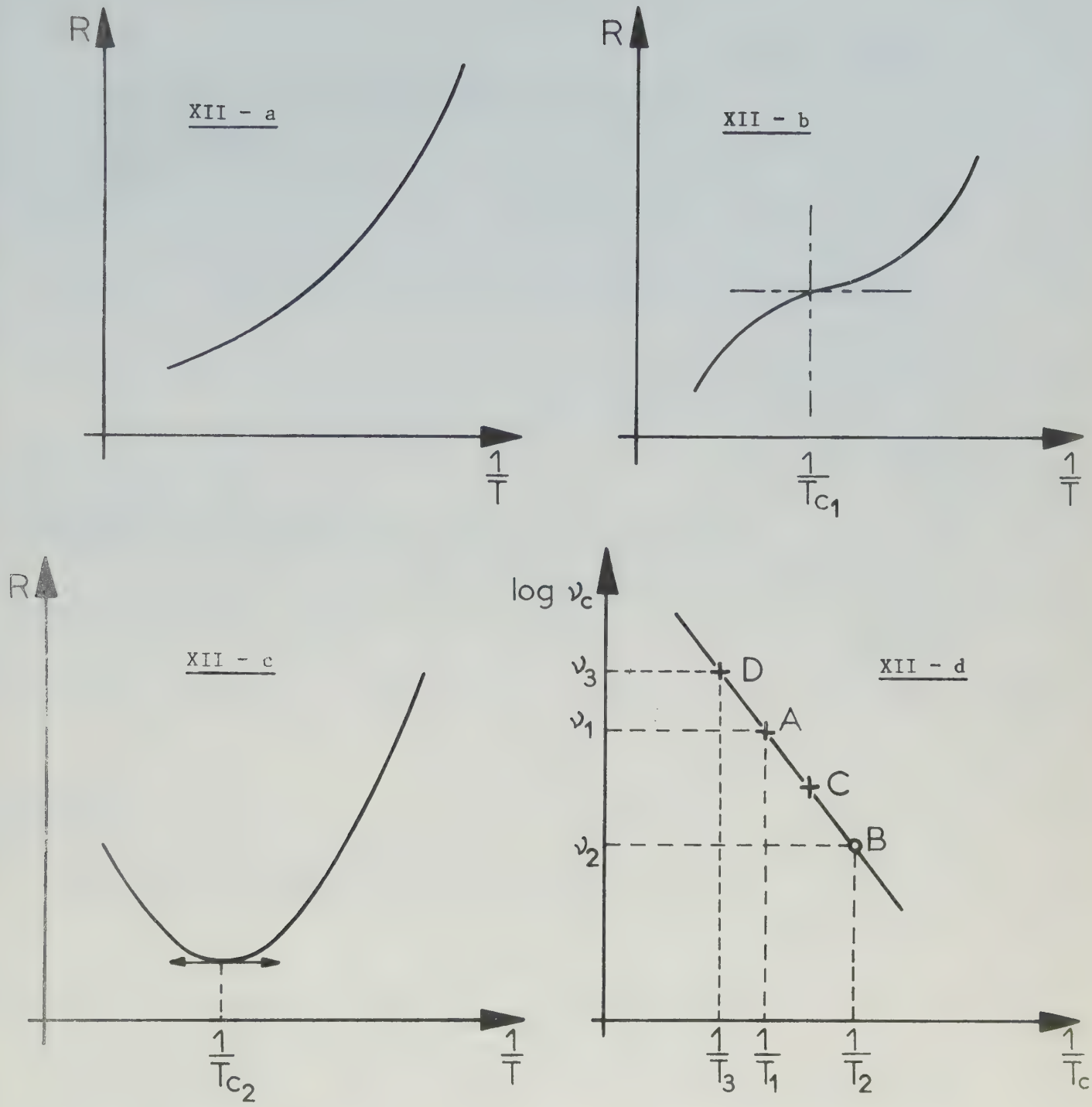


Figure XII : **a , b , c : Etablissement** du maximum d'absorption

d : D point d'inflexion de R aligné sur la droite d'absorption.

B) Glace irréversible.

α) Position du problème.

De même que pour la glace polycristalline formée à $0°C - \varepsilon$, nous avons étudié avec cette même technique expérimentale, les propriétés diélectriques de la glace macroscopique obtenue par voie irréversible avec un taux de surfusion de 6°C ou 12°C. D'une manière générale, les phénomènes qui entrent en jeu ne sont pas essentiellement différents de ceux que nous avons mis en évidence pour la glace obtenue avec un taux d'irréversibilité très faible. La droite caractérisant l'absorption n'est détectable que quelques heures après la congélation. Son énergie d'activation évolue dans le temps vers les énergies d'activation plus faibles. Cette droite passe au cours de son évolution par un point fixe qui est identique à celui déterminé pour la glace formée à $0°C - \varepsilon$. On met également en évidence une deuxième relaxation. Son apparition se fait de la même façon que pour la glace étudiée précédemment ; il y a effacement de la première droite au profit de la seconde lors de l'évolution dans le temps.

Les différences entre les deux glaces portent principalement sur la cinétique de l'évolution (nous n'avons pu déterminer d'énergie d'activation élevée) et sur la mise en évidence de "cassures" aux basses températures de la droite du diagramme $\log \nu_c$ en fonction de $1/T_c$ pour la glace irréversible (BERGER).

β) Comportement pour différentes températures de conservation.

Les Tableaux VII , VIII , IX , X et XI récapitulent l'ensemble des résultats expérimentaux.

Température de conservation de -3°C . Degré de surfusion 6°C (Tableau VII)

Pour un même temps de conservation,nous pouvons soit observer la coexistence des deux mécanismes de relaxation, soit ne plus observer que le deuxième qui s'est étendu dans tout le domaine de fréquences.Les énergies d'activation supérieures à 0,30 eV correspondent à la première relaxation, les énergies de 0,22 eV et moins à la deuxième.

Le Tableau VII indique que la deuxième relaxation peut s'étendre à tout le domaine de fréquences au bout de 24 heures et qu'au bout de six jours il peut subsister quelques points relatifs à la première relaxation. En outre,l'énergie d'activation correspondant à la deuxième relaxation peut être très inférieure à 0,22 eV et atteindre 0,16 eV ; elle semble être obtenue au bout de n'importe quel temps de conservation.

GLACE IRREVERSIBLE

TEMPERATURE DE CONSERVATION : -3°C

DEGRE DE SURFUSION : 6°C

ENERGIE D'ACTIVATION EN FONCTION DU TEMPS DE CONSERVATION

24 h	48 h	6 j	15 j	21 j
2° relaxation u = 0, 22 eV log A = 8, 40 (10 KHz → 3 KHz)	u = 0, 36 eV log A = 10, 60 (10 KHz → 5 KHz)	2° relaxation u = 0, 22 eV log A = 8, 30 (5 KHz → 500 Hz)	2° relaxation u = 0, 16 eV log A = 7 (10 KHz → 750 Hz)	2° relaxation u = 0, 15 eV log A = 6, 77 (15 KHz → 7 KHz)
rotation brusque (-70°C) u = 0, 26 eV log A = 9, 33 (2 KHz → 750 Hz)	2° relaxation u = 0, 22 eV log A = 8, 30 (2 KHz → 500 Hz)	u = 0, 39 eV log A = 11, 21 (5, 5 KHz → 2 KHz)		rotation brusque (-70°C) u = 0, 21 eV log A = 8, 25 (5 KHz → 1 KHz)
2° relaxation u = 0, 22 eV log A = 8, 36 (10 KHz → 500 Hz)		2° relaxation u = 0, 23 eV log A = 8, 58 (1, 5 KHz → 500 Hz)		
		2° relaxation u = 0, 16 eV log A = 7, 04 (10 KHz → 4 KHz)		
		rotation brusque (-40°C) u = 0, 22 eV log A = 8, 54 (3 KHz → 500 Hz)		

(" Hz → " Hz) **bande de fréquences d'absorption** mesurée expérimentalement .

TABLEAU VII

GLACE IRREVERSIBLE

TEMPERATURE DE CONSERVATION : -3°C

DEGRE DE SURFUSION : 12°C

ENERGIE D'ACTIVATION EN FONCTION DU TEMPS DE CONSERVATION

4 j	11 j	21 j
2° relaxation u = 0, 19 eV log A = 7, 99 (7 KHz → 3 KHz) rotation brusque (-70°C) u = 0, 26 eV log A = 9, 55 (2 KHz → 500 Hz)	u = 0, 20 eV log A = 8, 30 (10 KHz → 3 KHz) rotation brusque (-70°C) u = 0, 25 eV log A = 9, 35 (2 KHz → 500 Hz)	u = 0, 17 eV log A = 7, 57 (20 KHz → 10 KHz) rotation brusque (-40°C) u = 0, 21 eV log A = 8, 51 (10 KHz → 2 KHz)
	2° relaxation u = 0, 20 eV log A = 8, 40 (7 KHz → 3 KHz) rotation brusque (-70°C) u = 0, 26 eV log A = 9, 80 (2 KHz → 500 Hz)	rotation brusque (-70°C) u = 0, 26 eV log A = 9, 67 (2 KHz → 500 Hz)
		2° relaxation u = 0, 18 eV log A = 7, 81 (20 KHz → 10 KHz) rotation brusque (-40°C) u = 0, 20 eV log A = 8, 28 (10 KHz → 2 KHz) rotation brusque (-70°C) u = 0, 26 eV log A = 9, 75 (2 KHz → 500 Hz)

(" Hz → " Hz) bande de fréquences d'absorption déterminée expérimentalement .

TABLEAU VIII

GLACE IRREVERSIBLE

TEMPERATURE DE CONSERVATION : -10°C

DEGRE DE SURFUSION : 6°C

ENERGIE D'ACTIVATION EN FONCTION DU TEMPS DE CONSERVATION

4 j	12 j	30 j
u = 0, 39 eV log A = 11, 20 (6, 5 KHz → 1, 5 KHz) 2° relaxation u = 0, 17 eV log A = 6, 86 (1, 5 KHz → 500 Hz)	u = 0, 39 eV log A = 11, 21 (6KHz → 3, 5 KHz) 2° relaxation 2 KHz → u = 0, 19 eV log A = 7, 65 (1, 5 KHz → 500 Hz)	u = 0, 35 eV log A = 10, 44 (7 KHz → 2, 5 KHz) 2° relaxation 2 KHz → u = 0, 19 eV log A = 7, 70 (1, 5 KHz → 500 Hz)
	u = 0, 37 eV log A = 10, 86 (6 KHz → 3, 5 KHz) 2° relaxation u = 0, 20 eV log A = 7, 74 (2 KHz → 500 Hz)	u = 0, 27 eV log A = 9, 13 (7 KHz → 5 KHz) 2° relaxation 4 KHz → u = 0, 17 eV log A = 7, 25 (3, 5 KHz → 1 KHz) rotation brusque (-70°C) u = 0, 23 eV log A = 8, 78 (1 KHz → 500 Hz)
	u = 0, 29 eV log A = 9, 33 (6 KHz → 4 KHz) 2° relaxation u = 0, 18 eV log A = 7, 27 (3, 5 KHz → 500 Hz)	u = 0, 22 eV log A = 7, 80 (6, 5 KHz → 4 KHz) 2° relaxation u = 0, 18 eV log A = 7, 32 (3, 5 KHz → 500 Hz)

("Hz → "Hz) bande de fréquences d'absorption déterminée expérimentalement.

TABLEAU IX

GLACE IRREVERSIBLE

TEMPERATURE DE CONSERVATION : -10°C

DEGRE DE SURFUSION : 12°C

ENERGIE D'ACTIVATION EN FONCTION DU TEMPS DE CONSERVATION

15 j			30 j		
u = 0, 31 eV log A = 9, 64 (5 KHz → 2 KHz)	2° relaxation	u = 0, 17 eV log A = 7, 06 (1, 5KHz → 500Hz)	u = 0, 30 eV log A = 9, 62 (5 KHz → 3 KHz)	2° relaxation	u = 0, 16 eV log A = 6, 83 (1, 5KHz → 500Hz)

TABLEAU X

TEMPERATURE DE CONSERVATION : -16°C

DEGRE DE SURFUSION : 6°C

12 j	18 j	30 j
u = 0, 38 eV log A = 11, 11 (7KHz → 2KHz)	u = 0, 37 eV log A = 10, 83 (7 KHz → 3, 5 KHz)	u = 0, 36 eV log A = 10, 52 (7 KHz → 3 KHz)
2° relaxation u = 0, 18 eV log A = 7, 10 (1KHz → 500 Hz)	2° relaxation u = 0, 18 eV log A = 7, 27 (2 KHz → 500 Hz)	2° relaxation u = 0, 19 eV log A = 7, 51 (2 KHz → 500 Hz)

("Hz → "Hz) bande de fréquences d'absorption déterminée expérimentalement.

TABLEAU XI

Degré de surfusion de 12°C (Tableau VIII)

Température de conservation de -10°C

Degré de surfusion de 6°C (Tableau IX)

Degré de surfusion de 12°C (Tableau X)

Température de conservation de -16°C

Degré de surfusion de 6°C (Tableau XI)

D'après les résultats consignés dans ces tableaux de mesures nous constatons que comme pour la glace formée à $0°C - \varepsilon$, plus la température de conservation est basse plus l'évolution se trouve ralentie. En outre, une certaine influence du degré de surfusion apparait. L'évolution à température donnée est plus rapide pour un taux de surfusion plus important.

γ) Discontinuité du diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$

Un phénomène nouveau apparaît sur la glace irréversible. Il consiste en une discontinuité de la pente de la droite d'absorption pour des températures voisines de -40°C et -70°C et des $\log \nu_c$ correspondants de 4 et 3,20 (Figure XIII). Cette discontinuité est encore appelée d'une façon plus imagée "rotation brusque" ou "cassure" de la droite d'absorption.

La droite d'absorption se présente comme cassée en deux parties qui définissent deux énergies d'activation. La partie correspondant à l'énergie la plus élevée ne passe plus par le point de rotation. Cette cassure se fait toujours dans le même sens (celui de la Figure XIII) et la différence des énergies d'activation est de l'ordre de 0,07 eV.

δ) Point de rotation.

Pour des degrés d'irréversibilité de 6°C et 12°C et pour les températures de conservation considérées, il semble que les droites d'absorption tournent autour d'un point fixe dont les coordonnées sont :

$$\log \nu_{R_o} \quad 3,9 \qquad\qquad \frac{1}{T_{R_o}} = 3,65 \times 10^{-3} K^{-1}$$

soit : $T_{R_o} = 0°C$ (à 2°C près)

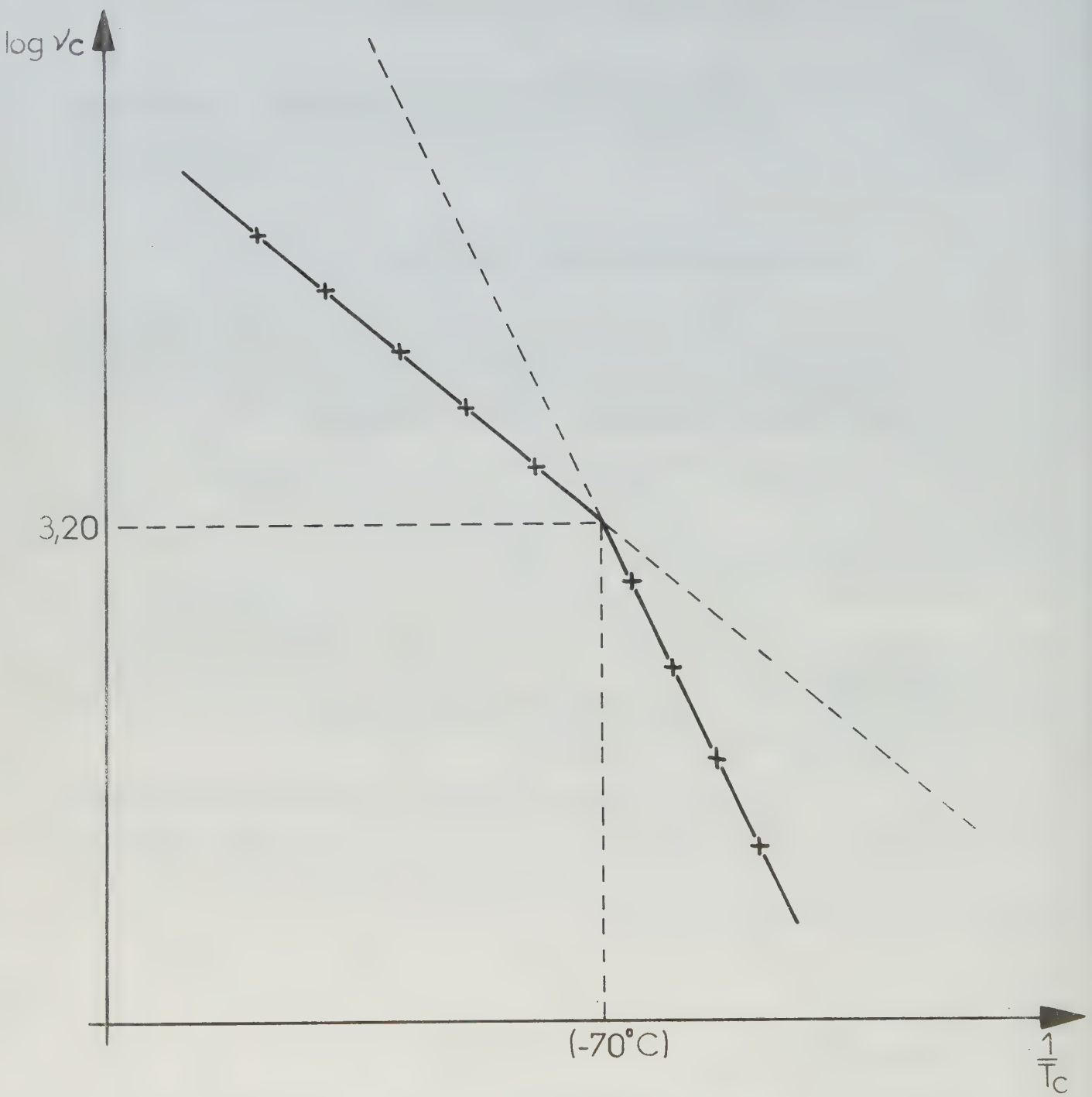


Figure XIII : "Rotation brusque" Diagramme $\log \nu_c = f(\frac{1}{T_c})$

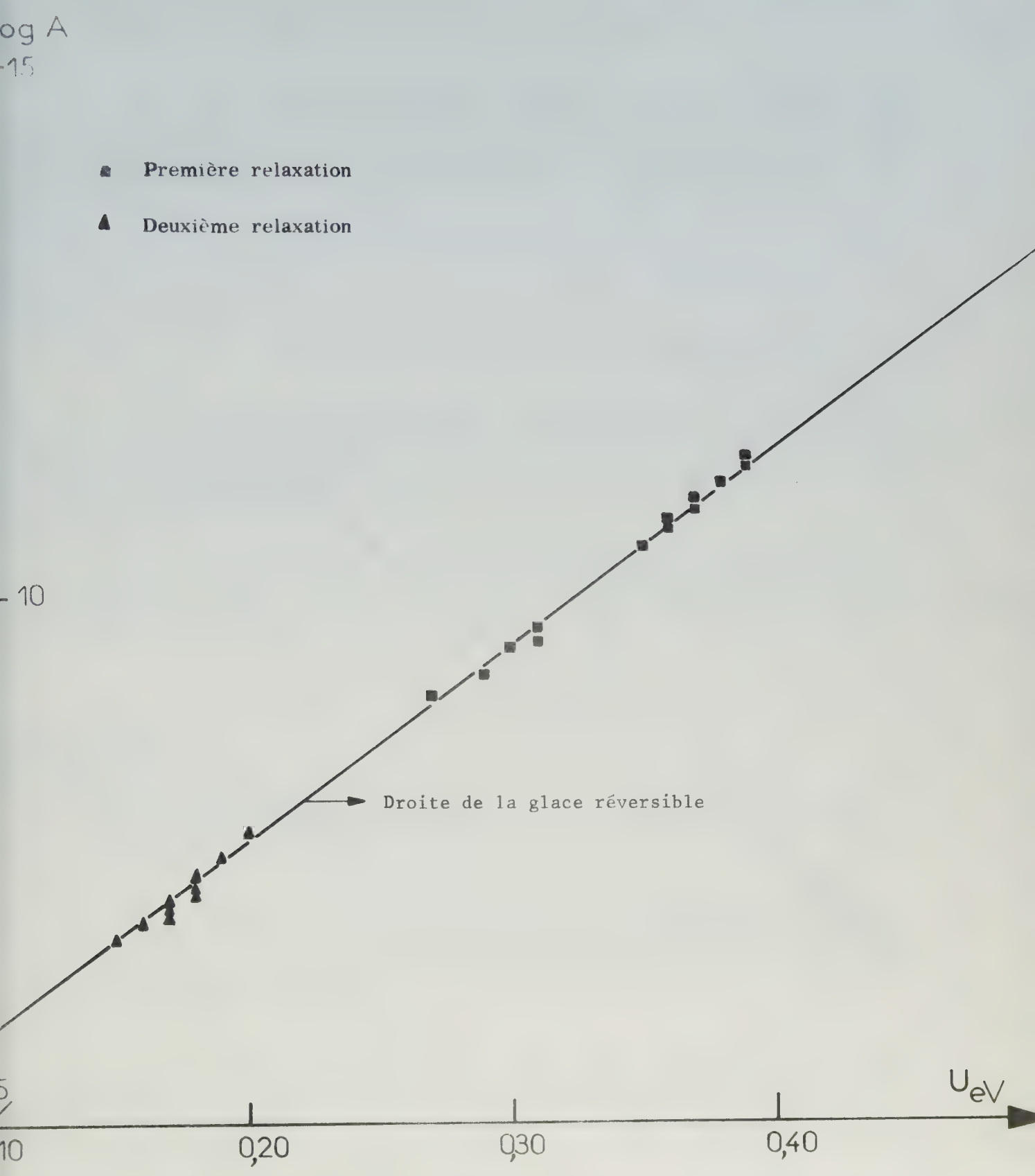


Figure XIV : **Glace irréversible - Diagramme U , log A .**

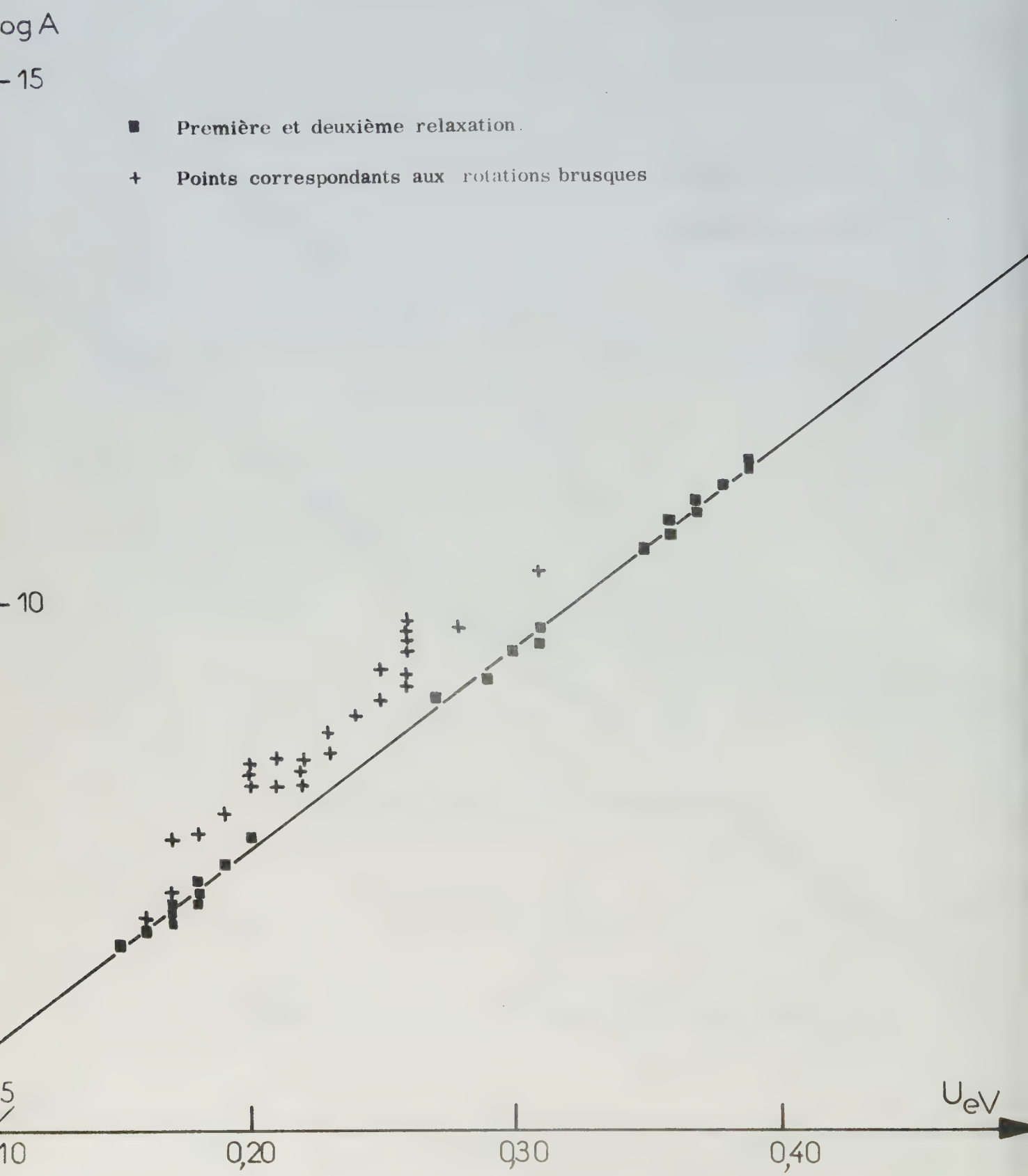


Figure XV : Glace irréversible - Diagramme U , log A.

Tous les points représentatifs de ces droites dans un diagramme (U , log A) sont alignés, la droite les joignant est identique à celle mise en évidence pour la glace formée à 0°C - ε . (Figure XIV) .

Si nous plaçons dans le diagramme U , log A , les points correspondants aux énergies d'activation obtenues après les rotations brusques, ceux-ci sont dispersés dans une bande de plan parallèle à la direction de la droite précédente (Figure XV).

4 RECAPITULATION.

Plusieurs résultats se dégagent de cette première étude :

1°) L'évolution irréversible, à une température de conservation donnée, des propriétés diélectriques de la glace se traduit par une diminution de l'énergie d'activation. La cinétique, rapide au début de l'évolution lorsque l'énergie d'activation est élevée,se ralentit au fur et à mesure que l'énergie décroit.

2°) Au cours de l'évolution les droites d'absorption passent par un point fixe ; dans un diagramme U , log A leurs points représentatifs sont parfaitement alignés.

3°) La température de conservation joue un rôle important. Plus cette température est basse, plus l'évolution est lente.

4°) Nous avons pu mettre en évidence lorsque l'évolution est suffisamment avancée , une deuxième relaxation qui se substitue progressivement à la première.

5°) Nous avons également montré que le maximum d'absorption ne s'établit pas immédiatement après la congélation,mais au bout d'un laps de temps allant de une heure à trois heures, d'autant plus rapidement que la température de conservation est plus élevée.

6°) Pour de la glace obtenue avec un très faible degré d'irréversibilité, l'évolution se traduit par une diminution régulière de l'énergie d'activation de 0,80 eV à 0,22 eV.

7°) Pour de la glace franchement irréversible, les énergies d'activation maximum obtenues expérimentalement sont de l'ordre de 0,40 eV , les plus basses sont de 0,16 eV . Lorsque cette valeur est atteinte la droite d'absorption

se déplace parfois parallèlement à elle-même.

8°) Pour une température de conservation donnée, l'évolution se fait d'autant plus rapidement que le degré de surfusion est plus élevé.

9°) Nous avons enfin mis en évidence sur la glace irréversible, des points de discontinuité (rotation brusque) pour la pente de la droite du diagramme $\log \nu_c$, $1/T_c$.

- CHAPITRE III -

MESURES ABSOLUES

MESURES ABSOLUES

1 . INTRODUCTION .

Les caractères généraux de l'évolution des propriétés diélectriques de la glace polycristalline ayant été définis, il devient nécessaire de déterminer la nature exacte et les causes de cette évolution. Des renseignements peuvent être obtenus par l'étude précise du comportement diélectrique des échantillons, c'est-à-dire par la détermination de la permittivité relative complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ à température fixe T_c pour différentes fréquences ν .

Nous pouvons, dès lors, remonter à la permittivité en très hautes fréquences ε_∞ , et aux très basses fréquences ε_s , ainsi qu'au temps de relaxation τ par l'intermédiaire de la fréquence d'absorption ν_c .

En opérant, pour un même échantillon à différentes températures,il est aisé d'obtenir son énergie d'activation U et son facteur de fréquence log A .

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la glace est maintenue constamment à température fixe T_c , même pendant les mesures (un balayage en fréquences fournit ν_c) . Il n'y a donc aucun effet de variation de température sur les phénomènes observés.

Son inconvénient est qu'étant plus précise, elle est plus longue. Elle vient cependant comme un complément naturel et indispensable

2 . TECHNIQUE EXPERIMENTALE .

A) Appareillage - dispositif expérimental .

Le dispositif expérimental utilisé est celui mis au point par J. LACHAISE et M. CLAUSSE lors d'expériences effectuées sur des émulsions d'eau .

Cellule de mesure :

L'échantillon de glace se trouve placé entre les armatures d'un condensateur cylindrique d'une cellule à liquide à influence totale (Férisol CS 601) ou d'un condensateur plan d'une cellule à solide pourvu d'un réservoir en téflon (Férisol CS 701 et General Radio type 1690-A).

Les caractéristiques de la cellule sont fournies par le constructeur en particulier la capacité active C_a qui est variable avec l'épaisseur .
Le réglage est fait à l'aide d'une vis micrométrique pour le condensateur plan, de 5/10 mm à 5 mm. Pour la cellule à liquide trois types d'électrodes centrales sont fournies, ménageant des épaisseurs d'échantillon de 1 mm , 3 mm et 5 mm.

La grande inertie thermique de ces cellules complétement fermées, protège les échantillons des fluctuations de température et permet ainsi de leur assurer une bonne stabilisation en température.

Dispositif de mesure :

Le dispositif de mesure comprend deux ensembles de détection et de mesure d'admittance à Pont de Scherring qui permettent de couvrir sans interruption le domaine de fréquences 100 Hz - 3 MHz.

On utilise avec ces ponts une méthode de substitution. Elle permet l'élimination des capacités parasites et l'obtention de la capacité C et des pertes tg δ aux bornes de la cellule. Les formules qui servent pour les calculs et les corrections à effectuer sont données par le constructeur.

Principe des mesures expérimentales :

Les valeurs de ε' et de ε'' sont déduites de la variation de l'admittance de la cellule de mesure lorsque celle-ci est vide et lorsqu'elle contient de la glace.

A vide la capacité parallèle équivalente de la cellule de mesure est $C_{op} = C_a + C'$ en désignant par C_a la capacité active et par C' la capacité parasite due aux connexions ; l'angle de perte de la cellule vide est donné par $tg\ \delta_o$.

Lorsque la cellule contient l'échantillon de glace, sa capacité parallèle équivalente est $C_{1p} = \varepsilon' C_a + C'$. ε' étant la partie réelle de la

permittivité relative du diélectrique contenu dans la cellule ; l'angle de perte de la cellule pleine est donné par $tg\ \delta_1$.

La partie réelle de la permittivité sera donnée par :

$$\varepsilon' = 1 + \frac{C_{1p} - C_{op}}{C_a}$$

La partie imaginaire de la permittivité sera donnée par :

$$\varepsilon'' = \frac{C_{1p}\ tg\ \delta_1 - C_{op}\ tg\ \delta_o}{C_a}$$

A l'aide de ces relations et de celles fournies par le constructeur l'erreur relative sur les permittivités a été évaluée à 1 %.

Dispositif de stabilisation en température.

Les cellules de mesure sont placées dans une enceinte thermostatée qui permet de stabiliser la température par programmation au demi-degré près entre +20°C et -65°C , précision fournie par un thermocouple BTE-CTE servant à repérer la température de l'échantillon.

Préparation des échantillons.

L'eau liquide est introduite dans la cellule de mesure ; l'ensemble est refroidi très lentement et régulièrement jusqu'à ce que la congélation se produise. De par la forme des cellules, pour les épaisseurs de glace de 5/10mm, 1 mm , 3 mm la congélation se fait en général par rupture de surfusion avec un degré de métastabilité de l'ordre de 10°C et est détectée par analyse d'impédance. (Discontinuités de capacité et de perte). Pour des épaisseurs de 5 mm la congélation se fait sans qu'il y ait surfusion. On peut cependant sur les faibles épaisseurs obtenir de la glace vers 0°C - ε , mais l'introduction de germe de glace est fort délicate aussi avons nous très peu utilisé cette méthode.

Lorsque l'échantillon est congelé la température est stabilisée à la valeur désirée pour suivre l'évolution.

B) Principe des mesures.

A température fixe T_c , l'expérience permet d'obtenir une série de valeurs de ε' et de ε'' en fonction de la fréquence ν . (Tableau XII).

Si l'on porte dans un diagramme ε'' en fonction de ε' , la courbe obtenue est un demi cercle parfois déformé pour les fréquences les plus basses et centré légèrement en dessous de l'axe des ε' . (Figures XVI et XVII). D'autres diagrammes caractéristiques de la relaxation peuvent être tracés : $\varepsilon' = f(\nu)$ et $\varepsilon'' = f(\nu)$ (Figures XV b et c) . Mais le diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ (diagramme de Cole et Cole) est le plus commode pour obtenir les résultats cherchés.

En particulier les points limites de ce diagramme, intersections du demi-cercle avec l'axe des ε' , fournissent les valeurs des permittivités en hautes fréquences ε_∞ et basses fréquences ε_s (Figures XVI et XVII).

La fréquence ν_c correspondant au maximum d'absorption c'est-à-dire au maximum de ε'' en fonction de ν , peut être obtenue à partir du diagramme $\varepsilon'' = f(\log \nu)$ (Figure XVI d). Mais cette méthode manque de précision. Il est plus commode, et l'expérience l'a montré par la suite plus rigoureux, d'utiliser le diagramme de Cole.

Si u désigne la distance séparant le point d'intersection du demi cercle avec l'axe des ε' en hautes fréquences avec un point quelconque sur le cercle, v la distance séparant ce même point du cercle du point d'intersection du demi cercle avec l'axe des ε' en très basses fréquences (Figure XVI a) , au maximum d'absorption $u = v$, d'où $\log u/v = 0$.

Par suite, si l'on porte dans un diagramme $\log u/v$ en fonction de $\log \nu$ pour la répartition donnée des points en fréquence sur le demi cercle, l'intersection du diagramme avec l'axe des abscisses détermine la fréquence d'absorption ν_c .

Expérimentalement on constate que la courbe $\log (u/v) = f(\log \nu)$ est pratiquement une droite au voisinage de l'absorption. La valeur de $\log \nu_c$ peut donc être obtenue facilement et avec une bonne précision (Tableau XIII , Figure XVIII).

Si on admet comme il est logique de le faire que :

$$\tau = \frac{1}{2\pi\nu_c} \quad .$$

le temps de relaxation τ à la température T_c est bien déterminé.

- a -

$\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ à $T_C = -10°C$ e = 1mm
(H_2O permutée et dégazée)

ν KHz	ε'	ε''
300	3,12	1,20
100	3.42	3,70
50	4,50	9,88
20	6,82	17,12
15	10,51	25,02
10	15,58	31,28
7	24,93	40,08
5	37,81	46,71
3	60,18	48,80
2	77,86	43,38
1,5	86,79	37,57
1	95,10	28,66
0,7	98,71	22,87
0,5	101,17	18,82
0,3	103,91	10,10
0,2	104,82	4,58

- b -

$\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ à $T_C = -10,5°C$ e = 1mm
(H_2O permutée)

ν KHz	ε'	ε''
100	3,49	4,85
20	6,52	18,95
10	14,59	31,27
7	23,16	39,00
5	34,44	45,37
3	55,06	48,66
2	71,35	45,85
1,5	80,21	42,21
1	89,02	37,13
0,7	94,98	33,51
0,5	98,43	33,60
0,3	102,95	40,05
0,2	105,10	51,22

TABLEAUX XII

$\log \frac{u}{v} = f(\log \nu)$ $T_C = -10°C$ e = 1mm H_2O permutée et dégazée

ν_{KHz}	u	v	$\log \nu$	$\log \frac{u}{v}$
20	17,5	99,5	4.30	-0,754
10	33,5	95	4	-0,452
7	45,5	89	3,84	-0,292
5	58	82	3,70	-0,150
3	75	66	3,48	+0,055
2	86,5	51	3,30	+0,229
1,5	92	42	3,176	+0,340
1	96	31	3	+0,490
0,7	98	24	2,845	+0,611

TABLEAU XIII

$\log \nu_c = f\left(\frac{10^3}{T_C}\right)$ e = 1mm H_2O permutée et dégazée t = 14 j à -20°C

T_c °C	$\frac{10^3}{T_c}$ °K^{-1}	$\log \nu_c$
-10	3,795	3,535
-15	3,875	3,325
-19,5	3,94	3,125
-25	4,03	2,91
-29,5	4,10	2,685
-35	4,19	2,475
-39	4,26	2,25

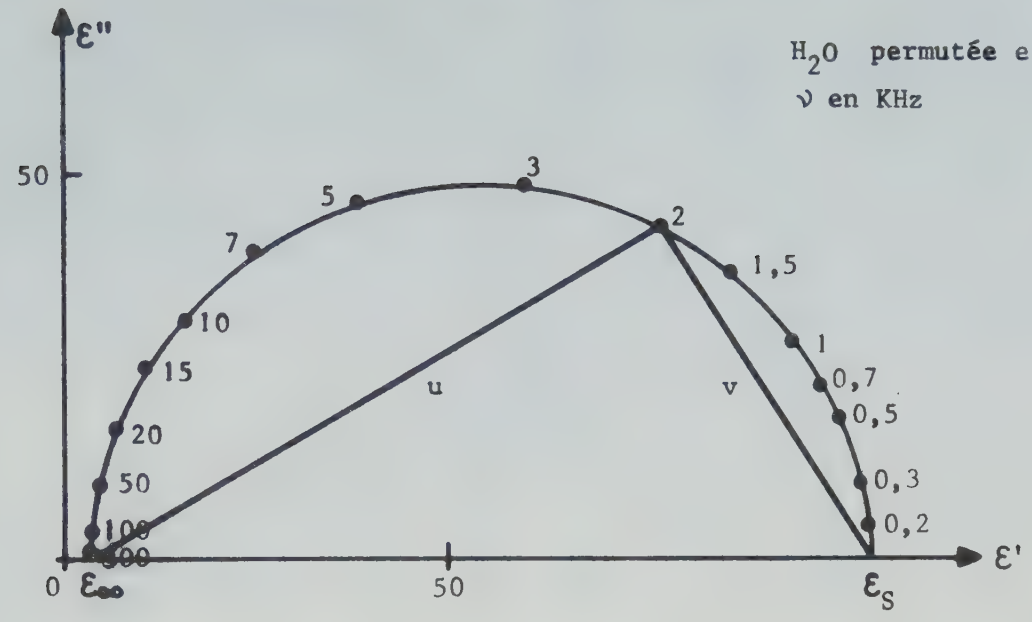
TABLEAU XIV

Figure XVI - (a) $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ $T_c = -10°C$

$e = 1$ mm

H_2O permutée et dégazée

ν en KHz



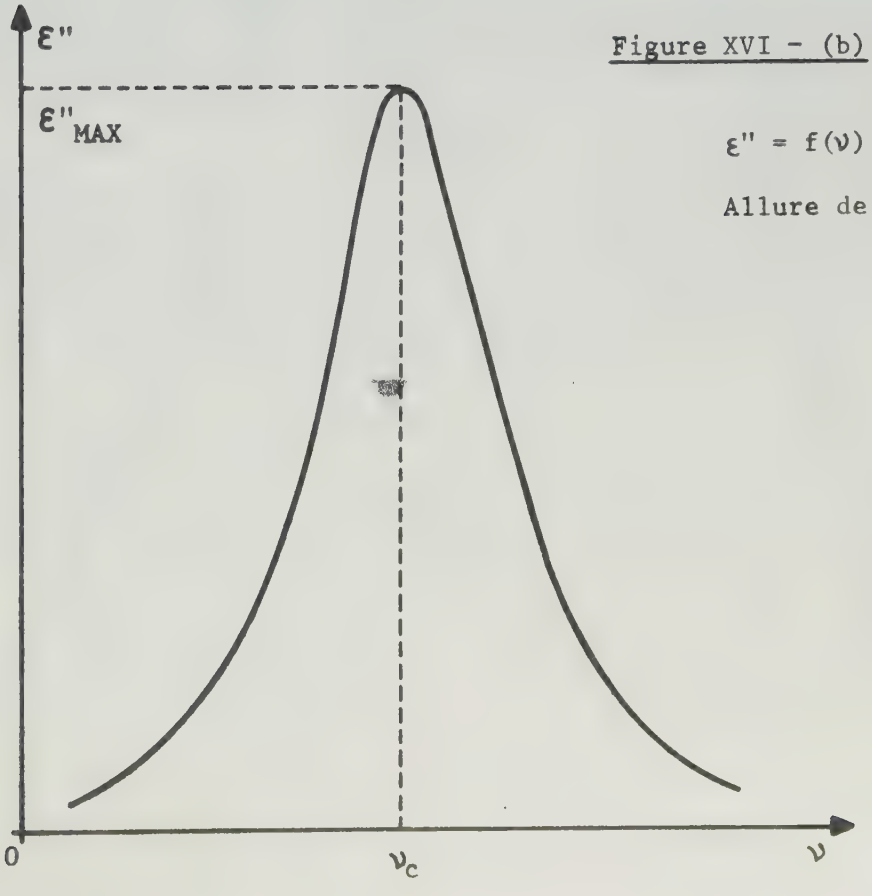


Figure XVI - (b)

$\varepsilon'' = f(\nu)$

Allure de variation

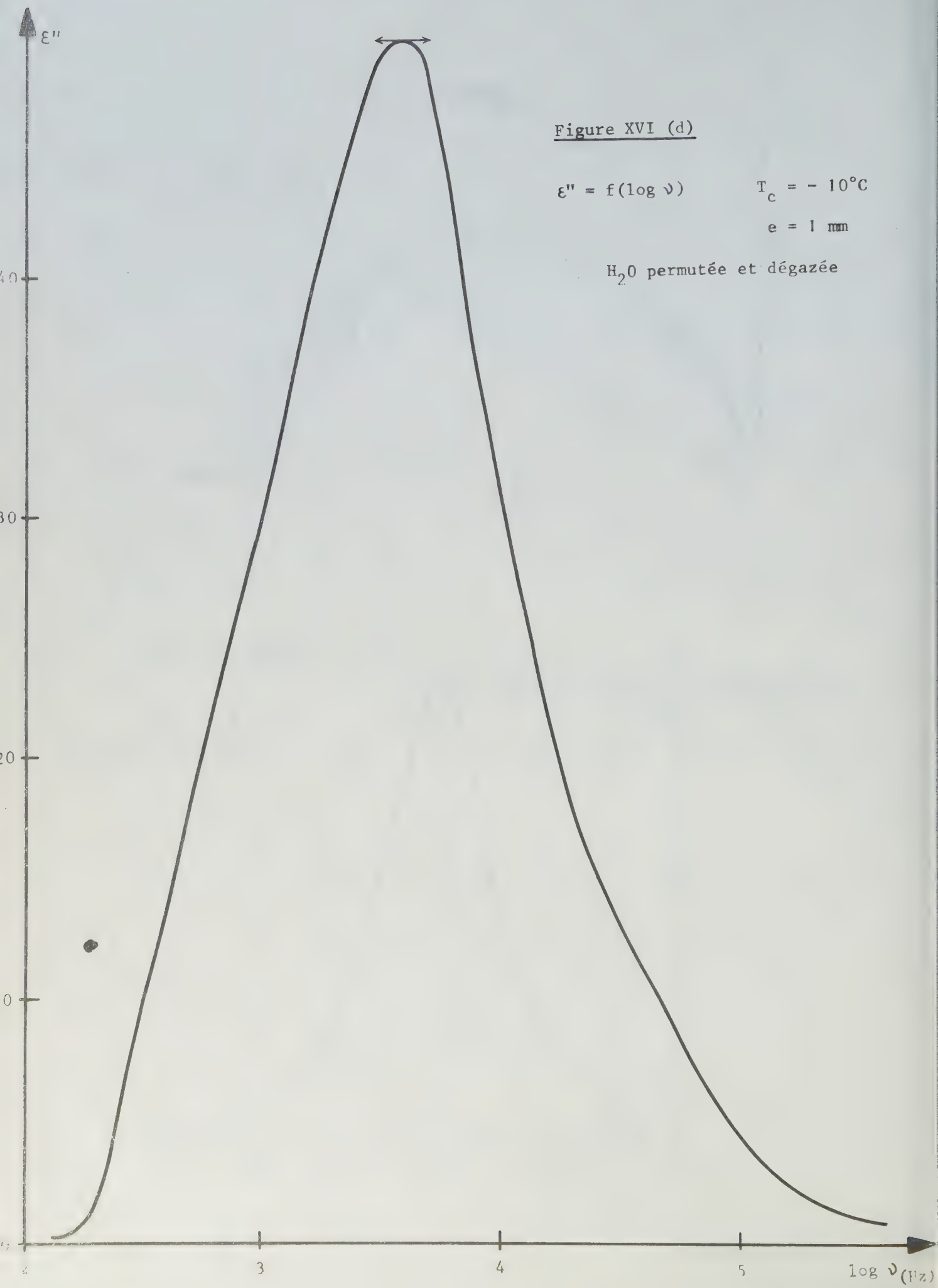


Figure XVI (d)

$\varepsilon'' = f(\log \nu)$ $T_c = -10°C$

e = 1 mm

H_2O permutée et dégazée

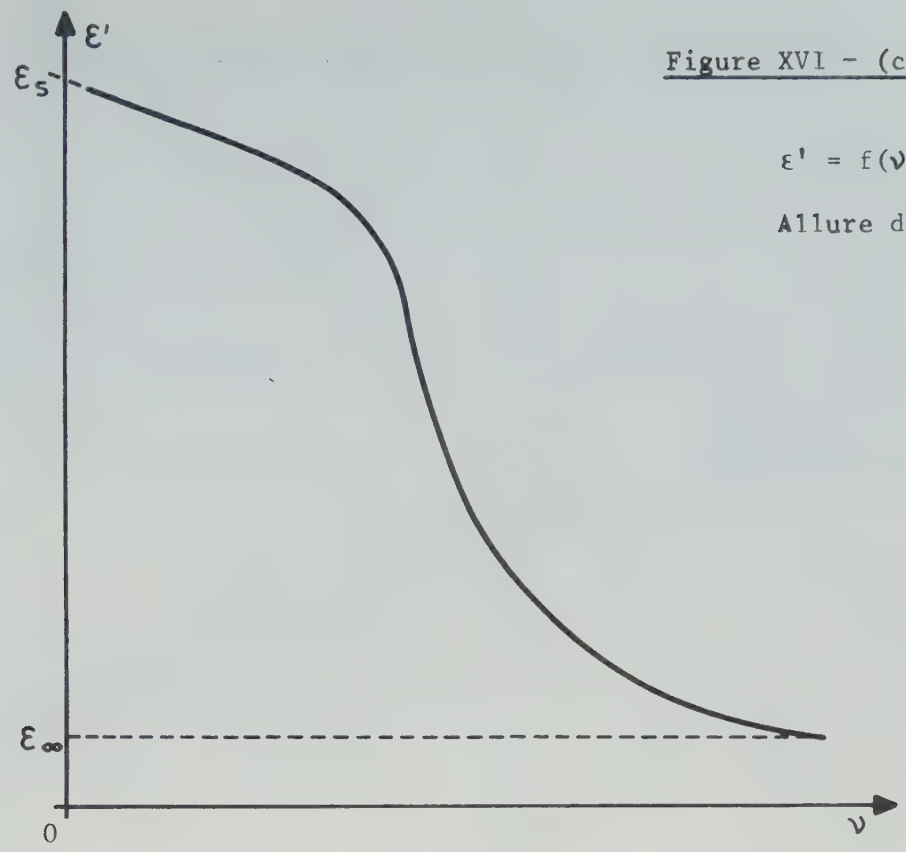


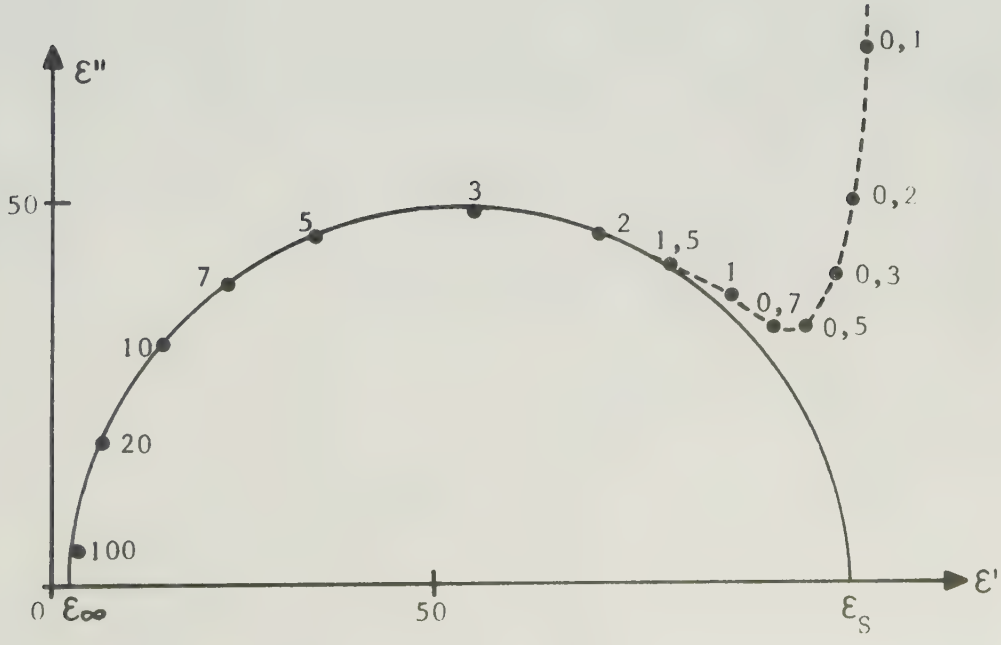
Figure XVI - (c)

$\varepsilon' = f(\nu)$

Allure de variation

Figure XVII $\varepsilon'' = f(\varepsilon'')$

$T_c = -11,5°C$
e = 1 mm
H_2O permutée
ν en KHz



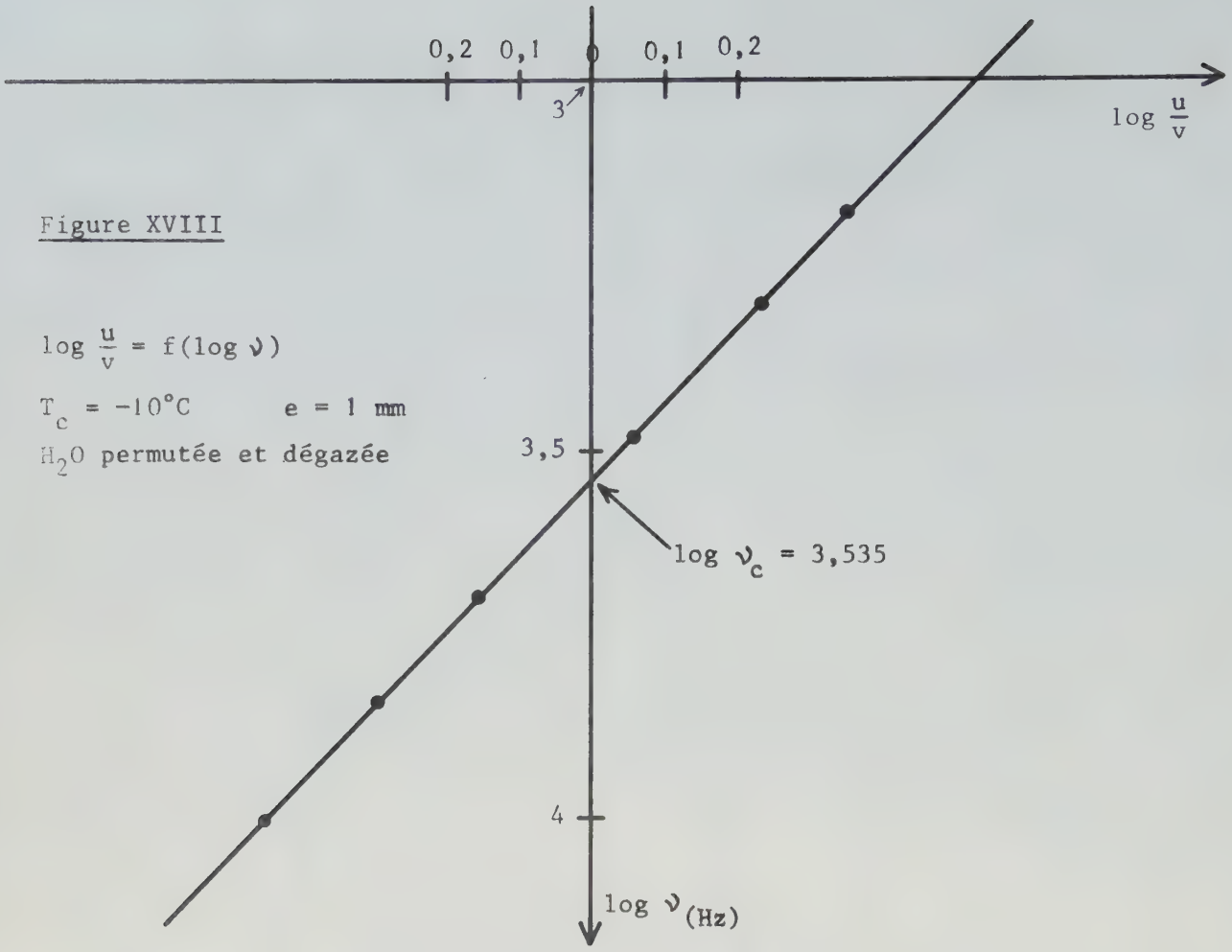


Figure XVIII

$\log \frac{u}{v} = f(\log \nu)$

$T_c = -10°C$ e = 1 mm

H_2O permutée et dégazée

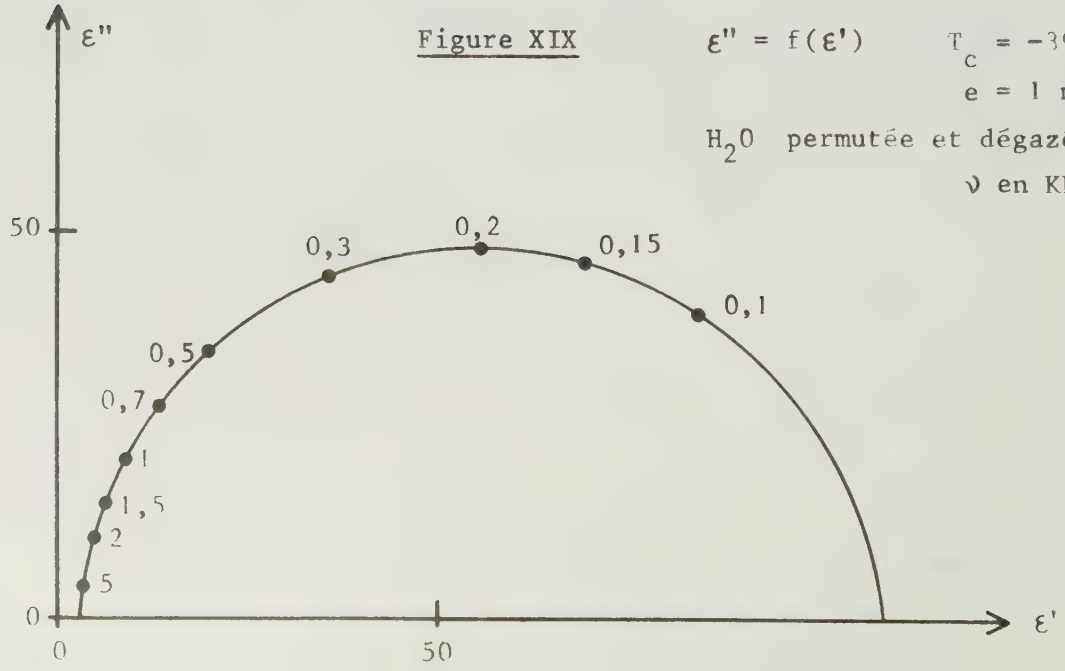


Figure XIX

$\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ $T_c = -39°C$

e = 1 mm

H_2O permutée et dégazée

ν en KHz

Figure XXI

Discontinuité du diagramme $\log \nu_c = f(\frac{1}{T_c})$

A : point de rotation

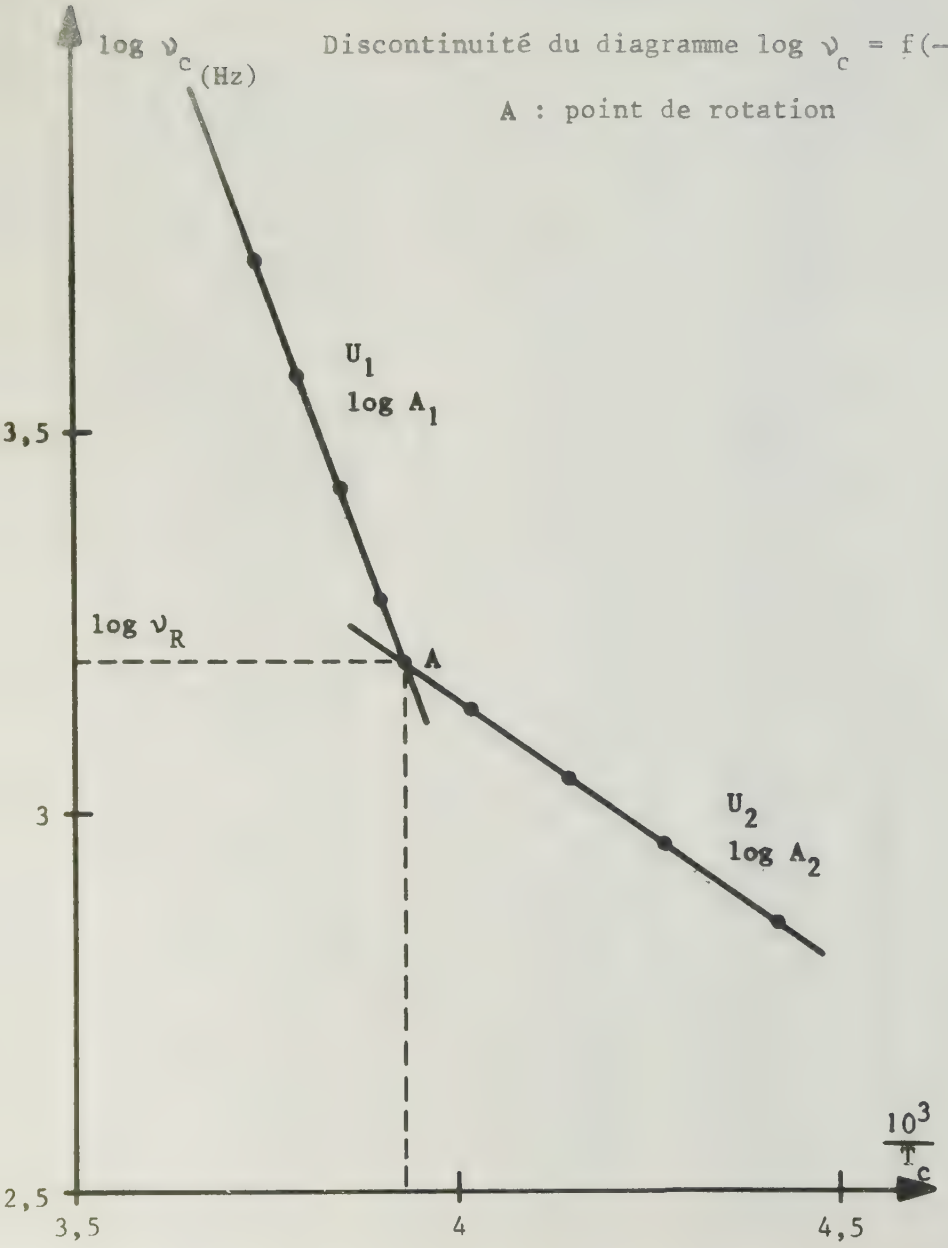
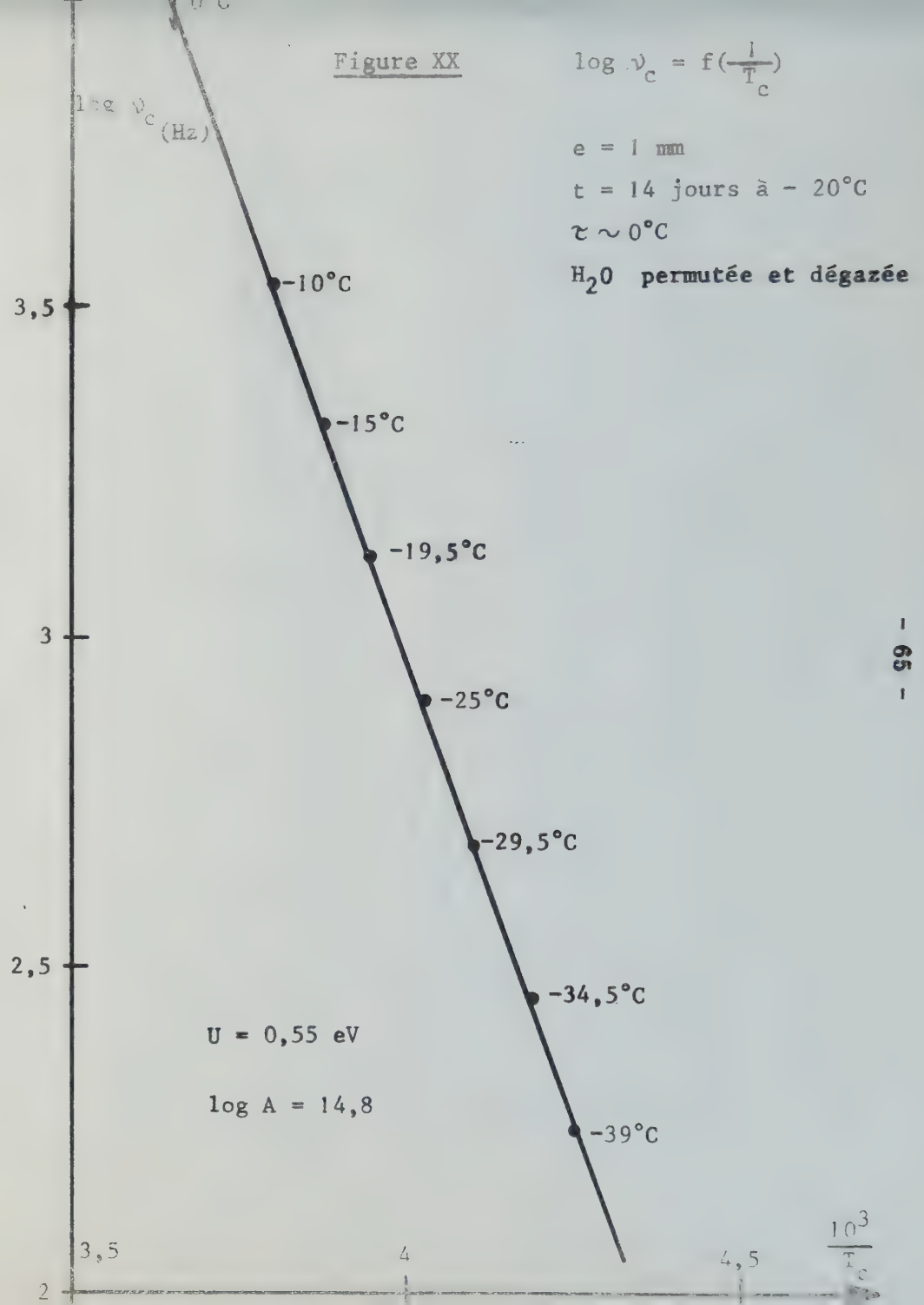


Figure XX

$\log \nu_c = f(\frac{1}{T_c})$



En faisant varier la température T_c de l'échantillon de glace, la répartition des points en fréquence sur le diagramme de Cole se modifie ainsi que les dimensions du demi cercle. La permittivité en très hautes fréquences ε_∞ reste constante égale à 3,10 environ quelle que soit la température, par contre la permittivité statique ε_s croît lorsque la température décroit (Figure XIX).

Pour différentes températures T_c on détermine donc différents $\log \nu_c$ qui nous permettent d'obtenir dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$ plusieurs points alignés. La pente de la droite obtenue (comme dans le chapitre précédent) permet de calculer l'énergie d'activation U et l'ordonnée à l'origine fournit le facteur de fréquence $\log A$, relatifs tous deux au processus d'absorption (Figure XX) (Tableau XIV).

Enfin, remarquons que la pente de la droite du diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$ subit parfois une discontinuité en un point de coordonnées $(\log \nu_R , T_R)$ (droite brisée) ce qui conduit à définir deux énergies d'activation U et deux facteurs de fréquence $\log A$ (Figure XXI). Cette discontinuité ou "rotation" s'obtient au refroidissement et réchauffement.

3 . CARACTERES GENERAUX DE L'EVOLUTION.

A) Caractères de l'évolution.

L'évolution, à température fixe T_{co} des propriétés diélectriques de la glace polycristalline se traduit par une modification des différents paramètres et diagrammes d'absorption au cours du temps.

Immédiatement après la congélation, il arrive dans certaines conditions que le diagramme de Cole ne soit pas assimilable à un demi-cercle. C'est une courbe présentant une inflexion, sans maximum marqué pour ε''. Dans ce cas l'évolution se manifeste par une modification du diagramme qui va avoir tendance à se rapprocher, assez lentement, d'une forme semi circulaire. La répartition des points du diagramme en fréquence varie peu au fur et à mesure que le temps s'écoule même lorsque le demi-cercle est obtenu (Figure XXII).

Il peut arriver au contraire, dans d'autres cas, que le diagramme de Cole-Cole soit parfaitement formé, aussitôt après la congélation. L'évolution se traduit alors par un glissement important de la répartition en fréquence des points sur le demi-cercle, des fréquences les plus hautes vers les fréquences les plus basses (Figure XXIII). Dans le diagramme $\log(u/v) = f(\log \nu)$ la droite se déplace au cours du temps parallèlement à une direction fixe vers les fréquences plus élevées, traduisant ainsi une augmentation de la fréquence d'absorption

c

Simultanément le rayon du demi-cercle diminue légèrement, parfois de façon plus importante, entraînant une diminution de la permittivité statique ε_s ; la permittivité en très hautes fréquences ε_∞ reste constante.

Enfin, pour d'autres échantillons, aussitôt après la congélation le diagramme de Cole-Cole n'est pas assimilable à un demi-cercle mais ce dernier est obtenu assez rapidement. Aux basses fréquences peut subsister une certaine déformation qui va en s'atténuant au cours du temps. De plus la répartition des points en fréquence sur le diagramme se modifie également rapidement dans le même sens que précédemment,conduisant à une augmentation de la fréquence d'absorption ν_c (Figure XXIV).

Cette double évolution peut encore être mise en évidence par la modification du diagramme $\varepsilon'' = f(\log \nu)$. (Figure XXV). Immédiatement après la congélation il n'y a pas de maximum de ε'' , la courbe présente une inflexion oblique. (Parallèlement il n'y a pas de maximum marqué de ε'' dans le diagramme de Cole-Cole). Le maximum d'absorption apparaît progressivement et est de plus en plus marqué. Enfin ce maximum se déplace vers les fréquences les plus élevées entraînant une augmentation de ν_c .

L'évolution du diagramme $\varepsilon'' = f(\log \nu)$ dans sa phase de formation est à rapprocher de celle obtenue dans le second chapitre sur l'établissement du maximum d'absorption (balayage en température). Elle est d'autant plus rapide que la température de conservation est élevée.

B) Paramètres susceptibles d'influer sur l'évolution.

Nous venons de voir que sous certaines conditions le diagramme de Cole-Cole se rapproche plus ou moins rapidement de la forme semi-circulaire, et que la répartition des points en fréquence sur le diagramme se modifie peu ou au contraire de façon importante.

On constate que les caractéristiques de l'évolution dépendent de la façon dont l'échantillon de glace est obtenu, de sa composition, de son volume, etc ...

En particulier, nous avons tout d'abord constaté que pour des échantillons de 5 mm d'épaisseur, l'évolution des propriétés diélectriques de la glace à température fixe se traduisait uniquement par une modification du diagramme de Cole au cours du temps, sans augmentation notable de la fréquence d'absorption ν_c . Ceci quelle que soit la température de conservation de l'échantillon. L'énergie d'activation U du processus de relaxation reste comprise à l'intérieur de l'intervalle (0,55 eV - 0,60 eV).

Figure XXII

$\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ $T_c = -19°C$

e = 5 mm $\theta = 0°C$

H_2O permutée ν en KHz

Evolution du diagramme :

- ● 2 h après congélation
- △ 22 h " "
- \+ 46 h " "
- ▼ 68 h " "
- ▲ 117 h " "
- ○ 169 h " "
- × 240 h " "
- ■ 480 h " "

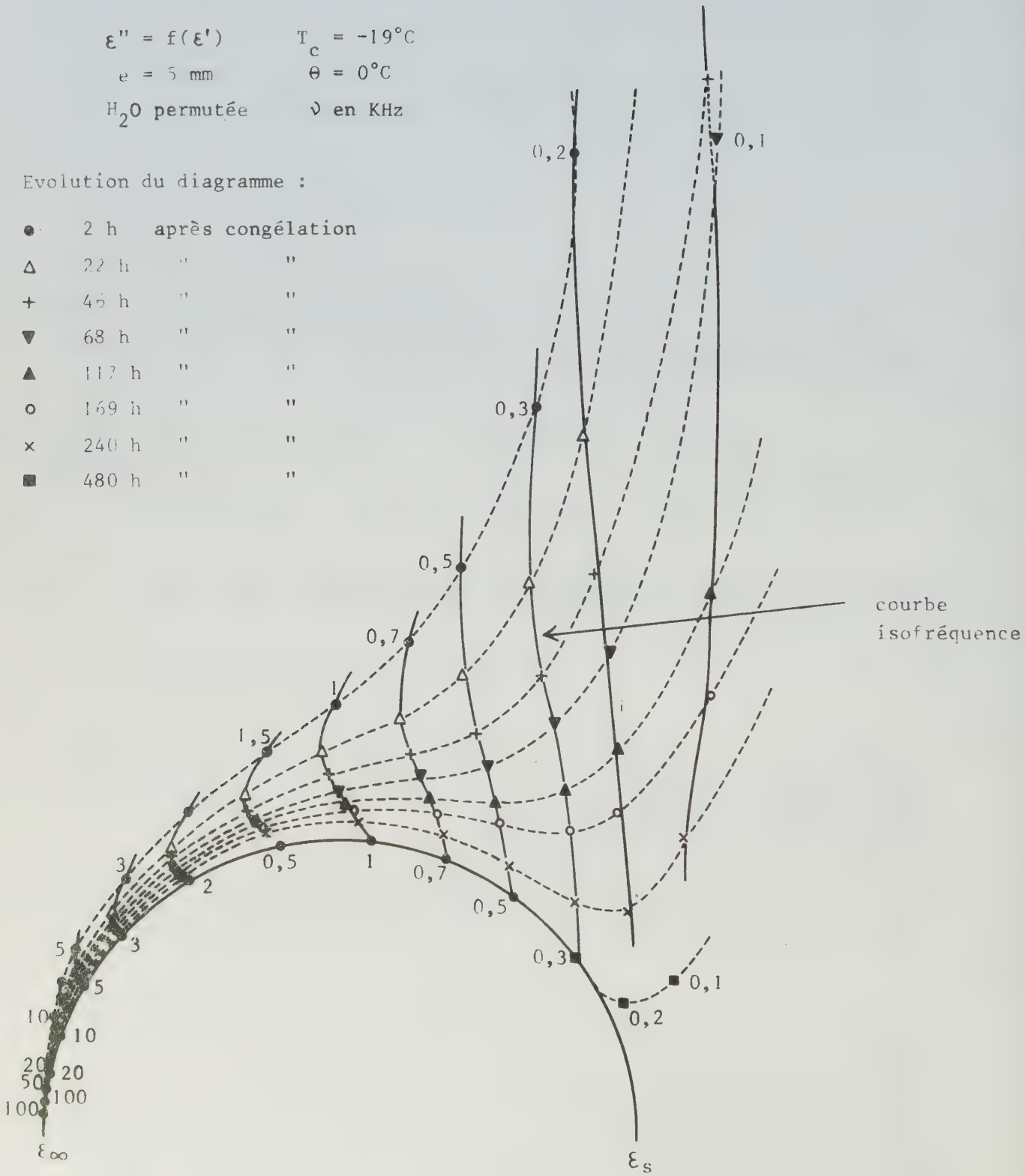


Figure XXIII

Evolution de $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ (relaxation)

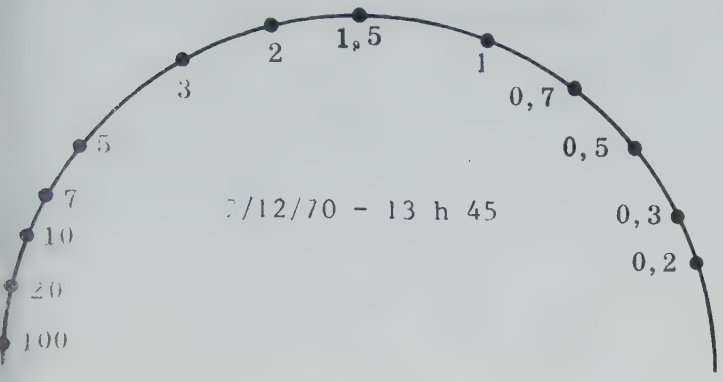
T_c = -20°C congélation le 7/12/70 à 12 h.

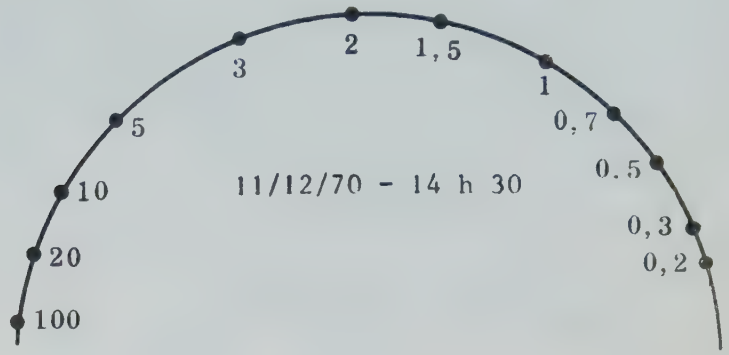
e = 5/10 mm

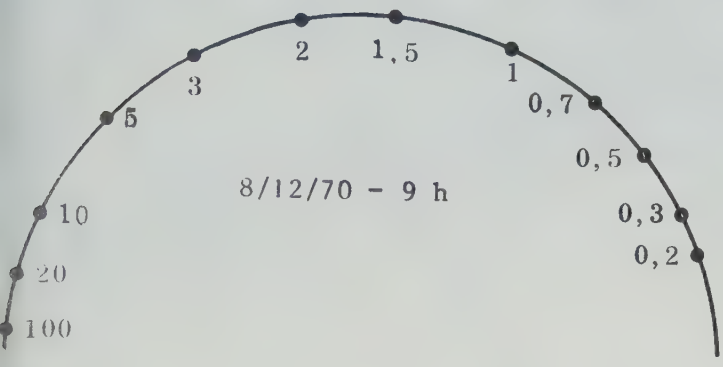
θ = 10°C

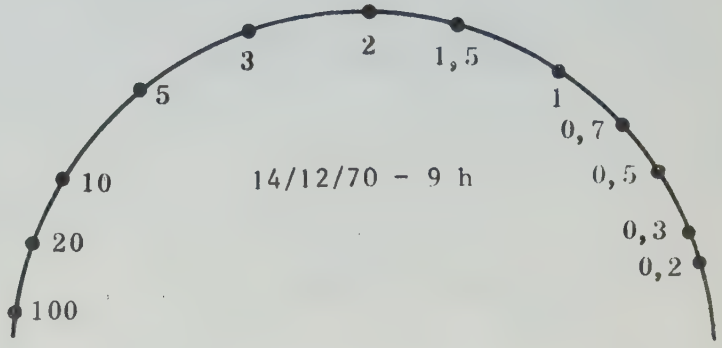
φ = acier inox

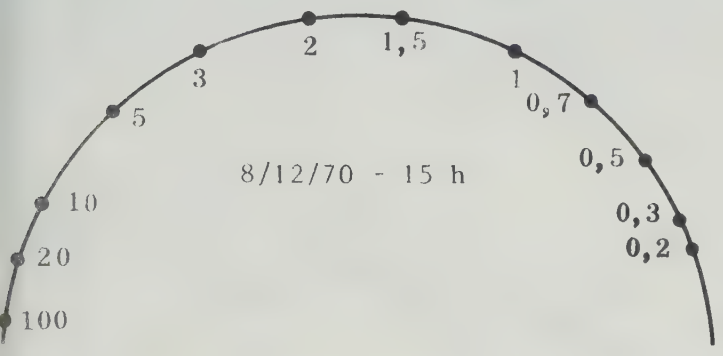
ν en KHz

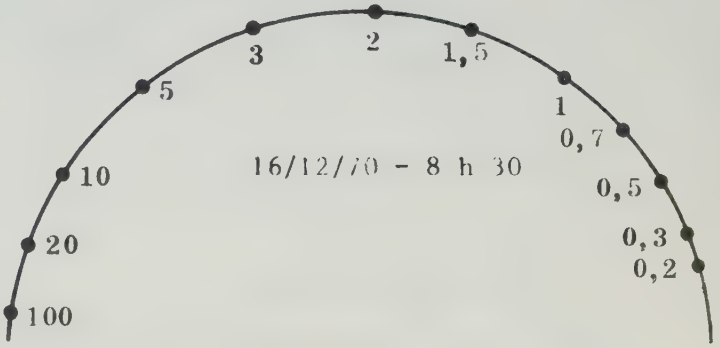


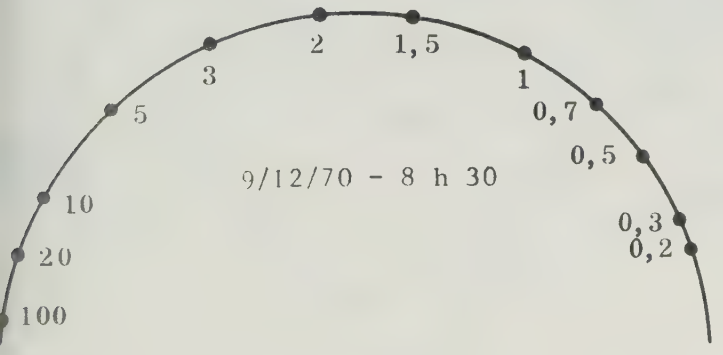


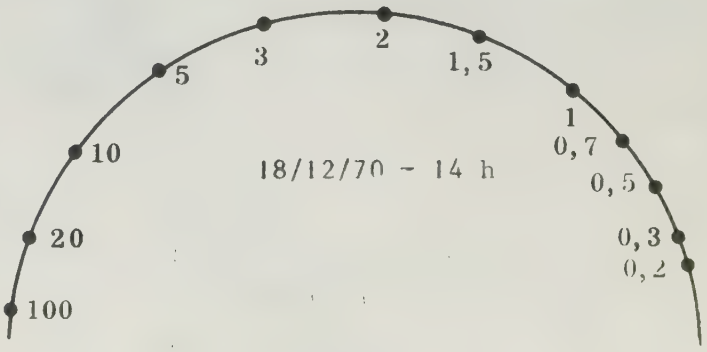


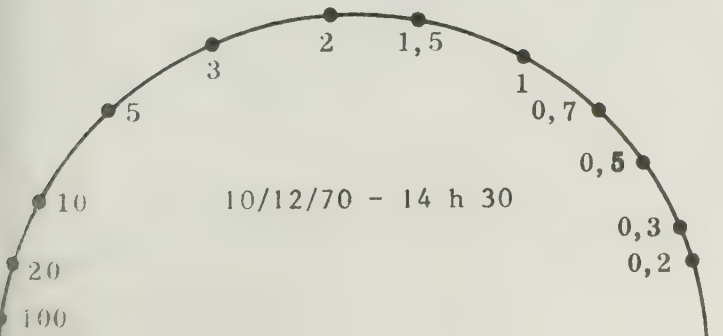












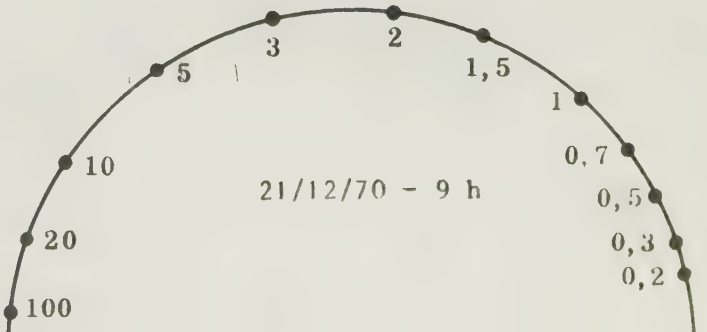


Figure XXIV

Evolution de $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$

(conductivité + relaxation)

$T_{C_0} = -10°C$ e = 5/10 mm $\theta = 10°C$

H_2O permutée φ = Vicor ν en KHz

congélation le 11/12/69 - 9h 30

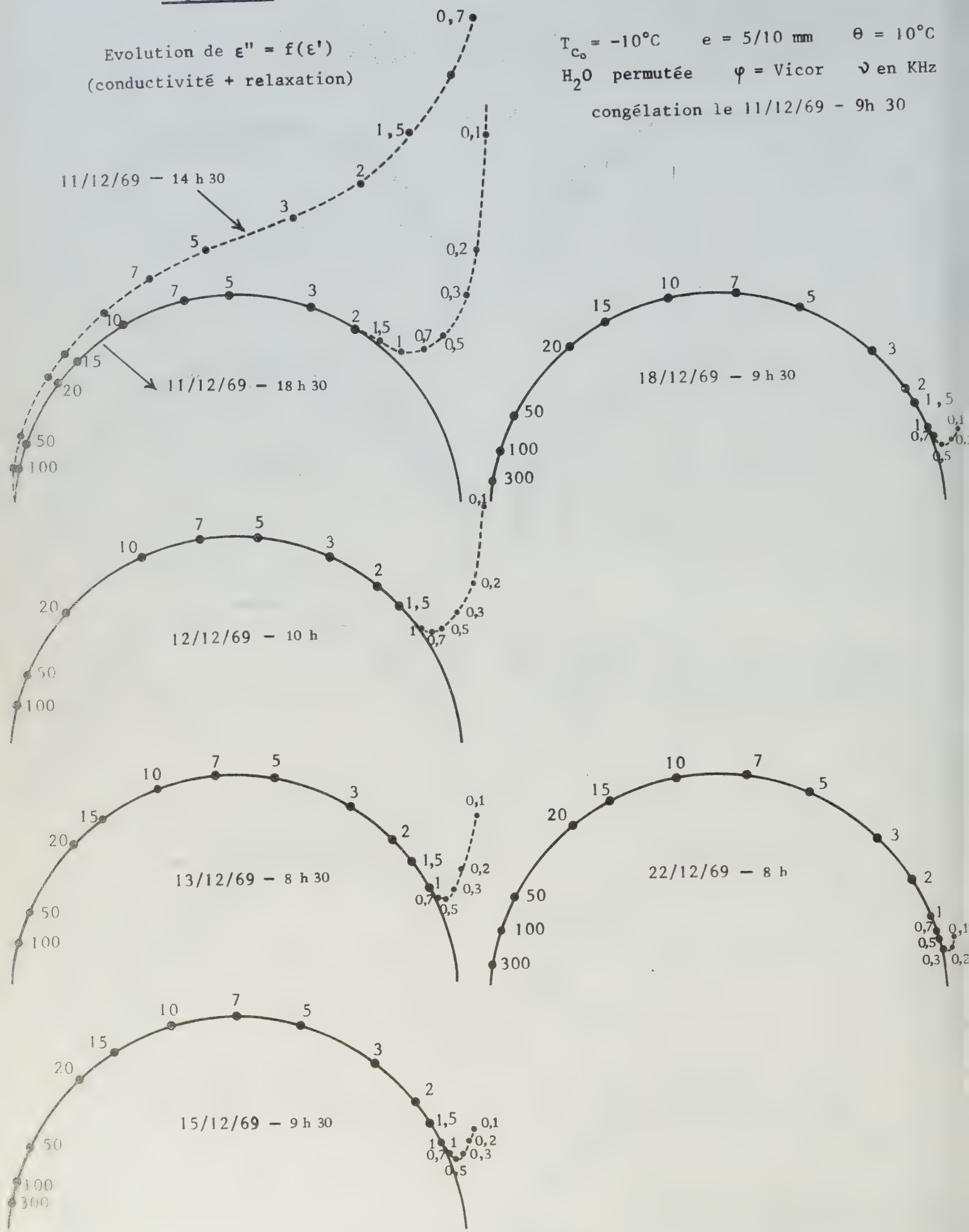
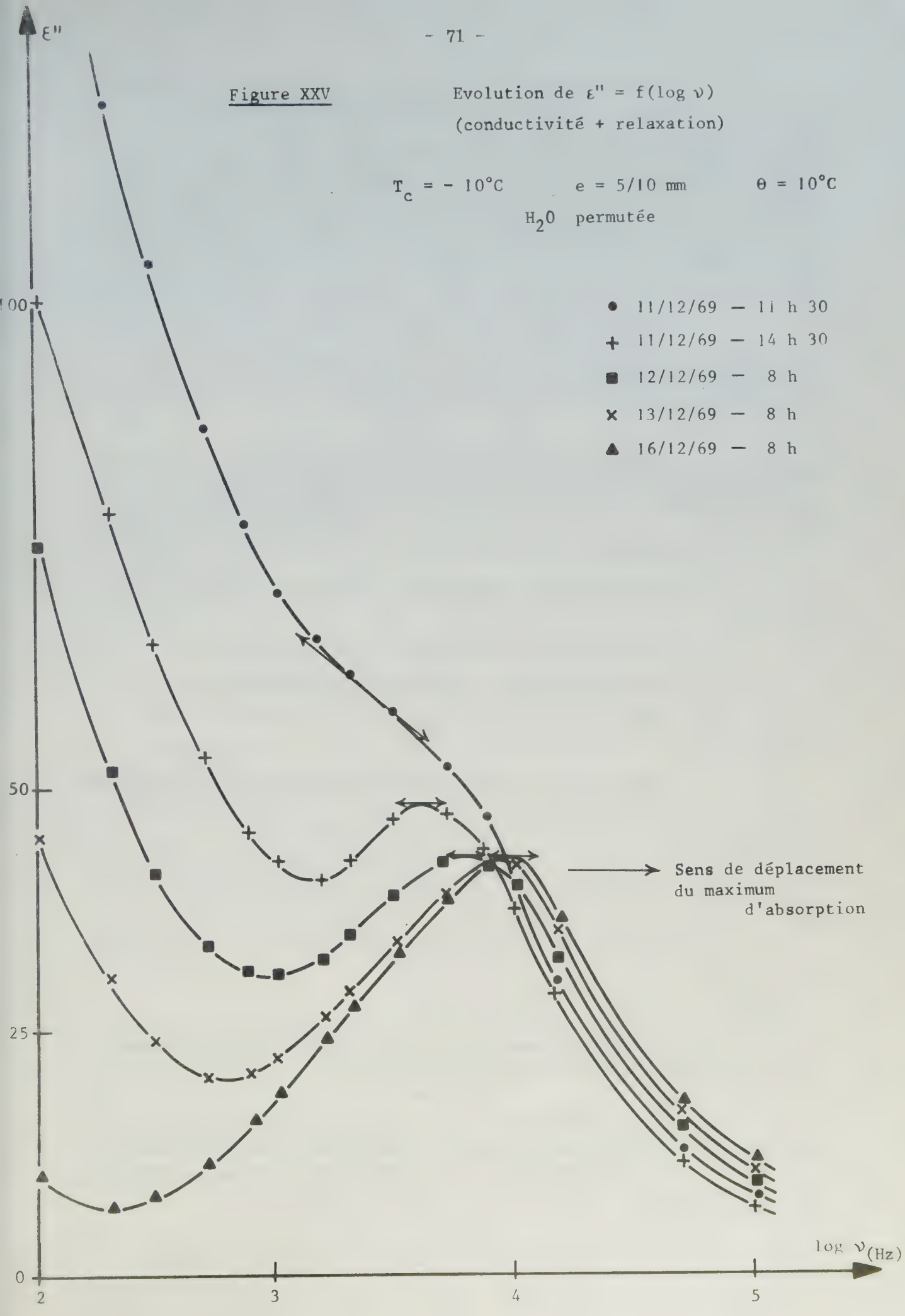


Figure XXV

Evolution de $\varepsilon'' = f(\log \nu)$
(conductivité + relaxation)

T_c = - 10°C e = 5/10 mm θ = 10°C
H_2O permutée



Afin de comparer ces résultats à ceux obtenus dans le second chapitre nous avons été conduits à réduire l'épaisseur de nos échantillons de glace. A 5/10 mm , à température fixe T_{c_o}, suivant la nature physique de l'électrode en contact avec la glace,nous nous sommes aperçus que l'évolution plus ou moins marquée se traduisait par une augmentation de la fréquence d'absorption ν_c ; une électrode parfaitement polie entraînait une évolution moins importante qu'une électrode présentant une surface rugueuse. Avec cette épaisseur , l'énergie d'activation U peut évoluer de 0,58 eV à 0,20 eV environ.

Deux paramètres fondamentaux semblaient donc jouer un rôle prépondérant sur la cinétique d'évolution : l'état physique de l'électrode en contact avec l'échantillon de glace et l'épaisseur de ce dernier (ou le rapport surface/volume de glace en contact avec l'électrode) .

Poursuivant notre étude nous avons pu ainsi mettre en évidence un certain nombre de paramètres susceptibles d'influer sur la cinétique d'évolution des propriétés diélectriques de la glace polycristalline :

1°) L'épaisseur e de l'échantillon .

2°) L'état physique φ et chimique de l'électrode en contact avec la glace.

3°) La température de conservation T_{c_o} de l'échantillon .

4°) Le taux de surfusion θ avec lequel la glace est obtenue .

5°) La nature n de l'eau utilisée pour la préparation de la glace .

Ces paramètres ne sont vraisemblablement pas les seuls à intervenir et des travaux futurs en feront peut être apparaître des supplémentaires.

4 . RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous allons rapporter nos résultats expérimentaux en fonction des différents paramètres que nous venons de citer.

Les propriétés diélectriques de la glace seront caractérisées par la fréquence d'absorption ν_c et son logarithme, par la permittivité statique ε_s , par l'énergie d'activation U et le facteur de fréquence log A , obtenus après évolution pour un temps donné t à température fixe .

A) Evolution et énergie d'activation.

Pour détecter une évolution des propriétés diélectriques de la glace on peut comme avec la première méthode exposée, procéder à une descente (la plus rapide possible) en température immédiatement après la congélation et comparer le résultat avec celui obtenu lors d'une descente en température au bout de t jours. (Tableau XV) . Cette série d'expériences peut être faite sur des échantillons différents mais préparés dans les mêmes conditions, ou sur un même échantillon, auquel on fait subir une suite de refroidissements-réchauffements séparés par des périodes de conservation à température fixe T_{c_o}.

On constate toujours une diminution de l'énergie U et du facteur de fréquence log A au cours du temps, sauf pour les épaisseurs de l'ordre de 5 mm.

Les énergies d'activation obtenues immédiatement après congélation sont comprises dans l'intervalle (0,52 eV - 0,62 eV) et log A entre 13,40 et 15,40 quels que soient les paramètres imposés. Des discontinuités de pente du diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$ pour des températures T_R apparaissent parfois de suite après congélation.

B) Evolution et fréquence d'absorption.

Cependant avec la technique expérimentale utilisée, nous avons vu qu'il est plus commode et plus rigoureux de suivre l'évolution des propriétés diélectriques à température fixe T_{c_o}.

Afin de déterminer l'influence des cinq paramètres énoncés sur l'évolution, nous avons noté les valeurs de $\log \nu_c$, ν_c et ε_s immédiatement après la congélation, puis leurs valeurs au bout d'un temps de conservation donné t , en modifiant un seul des paramètres, les quatre autres étant fixes. Nous relevons également les énergies U et les facteurs de fréquence log A , et éventuellement les températures T_R obtenues après une descente en température au bout du temps t .

Les différences mises en évidence entre l'instant $t = 0$ et l'instant t nous renseignent sur l'évolution des propriétés diélectriques de la glace polycristalline. (Rappelons que quel que soit l'échantillon $U = 0,58\,eV \pm 0,04\,eV$ à l'instant $t = 0$) .

Nous avons consigné dans les Tableaux et les Courbes qui suivent les résultats de nos expériences.

φ = acier inox poli θ = 10°C T_{C_o} = -10°C

n - e	U_{eV}	U_1 / U_2	Log A	Log A_1 / Log A_2	T_R (°C)	
	t = 0	t = 15j	t = 0	t = 15j	t = 0	t = 15j
H_2O permutée et dégazée	0,52	0,33	13,05	10,25	-	- 30
e = 0,5 mm	-	0,16	-	6,48		
H_2O permutée et dégazée	0,58	0,35	14,60	10,35	-	- 30
e = 1 mm	-	0,16	-	6,42		
H_2O permutée, distillée	0,48	0,33	12,70	10,09	-	- 25
et bouillie						
e = 0,5 mm	-	0,16	-	6,48		
H_2O permutée	0,66	0,40	16,20	11,8	- 25	- 25
e = 0,5 mm						
φ = Vicor (Quartz + Silice)	0,30	0,18	8,94	6,9		
	t = 0	t = 30j	t = 0	t = 30j	t = 0	t = 30j
H_2O permutée	0,62	0,52	15,47	13,60	- 30	- 35
e = 5/10 mm	0,52	0,33	13,44	9,29		
	t = 0	t = 60j	t = 0	t = 60j	t = 0	t = 60j
H_2O permutée et dégazée	0,58	0,58	14,58	14,62	-	-
e = 5 mm $\theta \sim$ 0°C	-	-	-	-		
H_2O permutée, distillée	0,52	0,53	13,45	13,70	-	- 30
et dégazée						
e = 5 mm $\theta \sim$ 0°C	-	0,41	-	11,4		

TABLEAU XV

C) Etude systématique.

a) Influence de l'épaisseur e Tableaux : XVI , XVII , XVIII , XIX , XX , XXII

Quels que soient la température T_{c_o}, le taux de surfusion θ, la nature physique de l'électrode φ et la nature n de l'eau utilisée, la vitesse d'évolution V est une fonction décroissante de l'épaisseur e ; c'est-à-dire que si l'épaisseur e de l'échantillon augmente la vitesse V diminue.

b) Influence de la nature physique φ de la surface en contact avec la glace : Tableaux XXI et XXIII

Pour les épaisseurs inférieures ou égales à 1 mm où l'évolution est très marquée, la nature physique de l'électrode en contact avec l'échantillon joue un rôle très important. Cependant nous n'émettrons que des hypothèses quant à la nature exacte du paramètre influant.

Signalons que l'électrode en Vicor est obtenue par dépôt sous un vide poussé d'une très mince couche de quartz et de silice sur de l'acier. Le dépôt se fait par lamelles encastrées les unes dans les autres, et microscopiquement la surface présente l'aspect d'un damier irrégulier.

Parallèlement aux expériences précédentes, nous avons essayé de déterminer avec notre première méthode expérimentale (mesures relatives) s'il existait une influence de la nature chimique du métal de l'électrode en contact avec la glace.

Avec des électrodes en Au , Ag , Cu , laiton , Al , Fe , Fe dégazé, pour de la glace irréversible obtenue avec un degré de surfusion $\theta = 5°C$, au bout de 24 heures à -10°C, nous déterminons la même énergie U de 0,40 eV et pratiquement le même log A pour les sept échantillons.

c) Influence de la température de conservation T_{c_o}: Tableaux : XXIV à XXIX ; XXXI et XXXII

La température T_{c_o} de conservation de l'échantillon semble avoir une influence prépondérante.

La fréquence d'absorption variant avec la température de conservation, pour étudier l'effet de T_{c_o} sur la cinétique d'évolution de ν_c il est intéressant de faire apparaître les $\Delta\nu_c$ pour différents T_{c_o}.

La cinétique étant très difficilement controlable au début de l'évolution il faut se ramener à une fréquence de référence ν_{co} pour chaque

température à l'instant $t = 0$. Elle est fournie par la droite du diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$ obtenue à partir de nos résultats sur les fortes épaisseurs (3 mm et 5 mm car dans ce cas il n'y a pas d'évolution visible) et d'après les données de la littérature (FREYMANN et SOUTIF ; AUTY et COLE ; CHAN , DAVIDSON et WHALLEY ; RIEHL et BULLMER) (Figure XXVI)

Nous écrivons donc :

$$\Delta (\log \nu_c) = \frac{\Delta \nu_c}{\nu_{co}}$$

d'où : $$\Delta \nu_c = \nu_{co} \cdot \Delta (\log \nu_c)$$

On constate que la fréquence de référence ν_{co} ne correspond pas toujours à la première fréquence d'absorption ν_c' déterminée.

soit : $$\nu_{co} < \nu_c'$$

soit : $$\nu_{co} > \nu_c'$$

Il arrive même parfois que $\nu_{co} > \nu_c''$ fréquence d'absorption obtenue après évolution à t jours de conservation à T_{c_o}. En général $\nu_{co} < \nu_c'$ mais si par hasard $\nu_{co} > \nu_c'$ pour le calcul de $\Delta \nu_c$ on prendra dans ce cas ν_c' au lieu de ν_{co}.

Malgré une légère dispersion des résultats on constate que la vitesse d'évolution est une fonction croissante de la température, c'est-à-dire que l'évolution est d'autant plus lente que la température est plus basse. Ce résultat se retrouve d'ailleurs sur les énergies d'activation.

d) Influence du degré de surfusion θ : Tableaux XXX et XXXIII

L'évolution est d'autant plus accentuée que le degré de surfusion est plus élevé.

Le degré de surfusion de 4°C est obtenu en plaçant au sommet d'une électrode un cristal, de petites dimensions, de AgI_2 qui provoque la congélation de l'eau surfondue à -4°C. La position du cristal ne perturbe pas les lignes de champ pour la mesure.

e) Influence de n : nature de l'eau utilisée. Tableaux : XXXIV , XXXV , XXXVI et XV.

Suivant la nature de l'eau utilisée, des différences apparaissent dans la cinétique d'évolution. En particulier le fait de dégazer l'eau influe énormément sur la forme du diagramme de Cole-Cole qui est pratiquement dans ce cas un demi-cercle immédiatement après la congélation. L'évolution ultérieure de la fréquence d'absorption, pour les épaisseurs inférieures à 1 mm se fait plus rapidement que pour l'eau non dégazée.

L'eau non permutée (ou non désionisée) évolue également plus vite que l'eau permutée.

f) Glace lourde D_2O (F.BOITELET). Tableaux : XXXVII à XXXXIV.

Nous avons étudié les propriétés diélectriques de la glace lourde D_2O. Elles ne diffèrent pas essentiellement de celles de la glace pure H_2O. L'évolution est d'autant plus accentuée que l'épaisseur est moins grande ; la nature physique de l'électrode garde un rôle prépondérant, ainsi que la température de conservation. Malgré la dispersion des résultats il semble que la cinétique soit ralentie aux températures les plus basses. Nous n'avons pu mettre en évidence l'influence du degré de surfusion θ.

Si l'on désire faire une comparaison avec la glace ordinaire H_2O il faut tenir compte du décalage de 4°C qui intervient lors de la congélation. (la fusion de D_2O intervient à + 4°C). A température de conservation rectifiée, par exemple -10°C pour H_2O et -6°C pour D_2O , la glace lourde semble évoluer plus vite que l'eau pure.

Signalons que la différence des facteurs de fréquence log A à 0°C entre H_2O et D_2O est comprise entre 0,25 et 0,50.

g) Glace dopée $H_2O + NH_4Cl$ (R. CAZABAN). Tableaux : XXXXV à XXXXIX

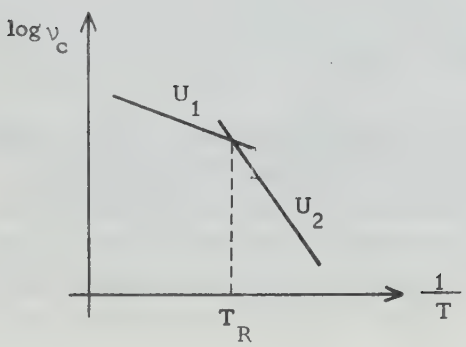
Le diagramme de phases du binaire $H_2O + NH_4Cl$, équilibres stables et métastables, est parfaitement connu au laboratoire (D. DUBARRY-CLAUSSE). La température eutectique est environ $T_E = -15,5°C$.

Pour une température de conservation donnée , e = 1 mm , φ en acier inoxydable, l'évolution est plus marquée pour une certaine concentration $(N/X)_c$. (Figures XXVII et XXVIII). Cette concentration critique $(N/X)_c$ augmente lorsque la température T_{c_o} diminue (Figure XXIX).

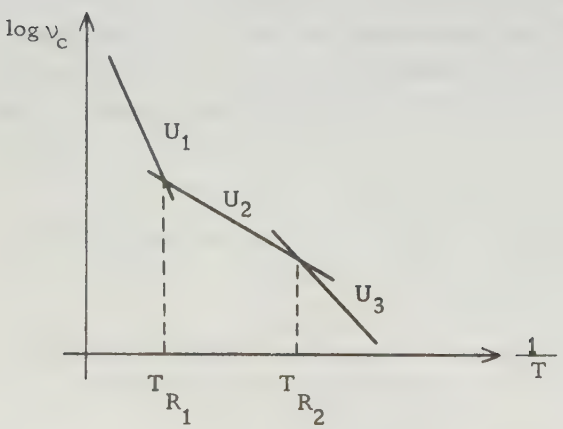
Les effets de l'épaisseur et de la température de conservation se

font dans le même sens que pour la glace pure. En particulier C. BONED ne trouve aucune évolution des propriétés diélectriques de la glace dopée pour des épaisseurs de 5 mm.

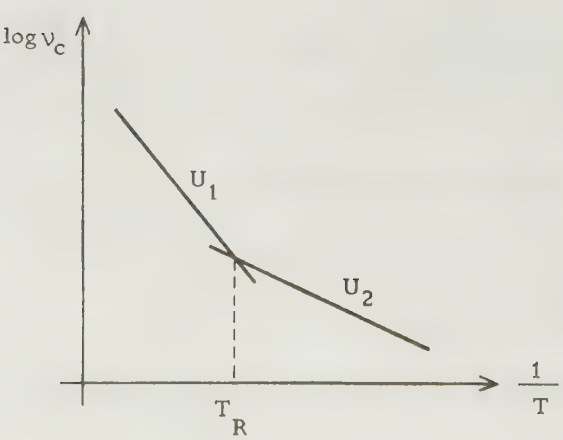
Un tableau (XXXXIX) consigne les énergies U et les facteurs de fréquence log A observés avant et après évolution. L'influence du temps se fait surtout sentir sur le facteur de fréquence qui augmente, et sur les températures de discontinuité T_R.



Pour la glace dopée de NH_4Cl dans la gamme N/50 - N/500 les discontinuités de pente du diagramme log $\nu_c = f(1/T_c)$ se font en sens contraire de celles trouvées sur la glace pure. Elles correspondent à une augmentation de U (comme pour les mesures relatives en très basses températures pour l'eau pure).



Pour N/10 000 - N/50 000, on trouve des discontinuités dans les deux sens.



Enfin dans la gamme $N/10^5$ - $N/10^6$, les discontinuités sont semblables à celles de l'eau pure, (mesures absolues). Elles correspondent à une diminution de U.

h) Evolution et résonance.

Rapportons une expérience intéressante effectuée quelque temps avant la rédaction de cet ouvrage.

Pendant la conservation d'un échantillon à $T_{c_0} = -20°C$, (e = 1 mm , φ = acier inox , $\theta = 4°C$, t = 8 jours), une tension alternative est appliquée. La fréquence correspondant à cette tension est la fréquence d'absorption ν_c calculée lors de la mesure précédente à la même température. L'échantillon de glace est ainsi conservé à différentes fréquences ν_{c_1} , ν_{c_2} ... ν_{c_n}, fréquences d'absorption de la glace au cours de son évolution. On constate aisément que la cinétique d'évolution est accélérée :

t = 0 j. $\Longrightarrow$	$\log \nu_c = 3,10$	$\nu_c = 1,25$ KHz	$\varepsilon_s = 98$
t = 8 j. $\Longrightarrow$	$\log \nu_c = 3,20$	$\nu_c = 1,60$ KHz	$\varepsilon_s = 98$

Avec de l'eau permutée et dégazée placée dans les mêmes conditions :

t = 0 j. $\Longrightarrow$	$\log \nu_c = 3,07$	$\nu_c = 1,18$ KHz	$\varepsilon_s = 100$
t = 15 j. $\Longrightarrow$	$\log \nu_c = 3,15$	$\nu_c = 1,42$ KHz	$\varepsilon_s = 100$

Remarque.

De nombreux cycles de refroidissement - réchauffement (plus de cinq) ont pour effet de ralentir l'évolution comme pour les mesures relatives.

Nous avons évité également dans ce cas d'utiliser cette méthode expérimentale.

φ = acier inox $\begin{cases}\theta = 10°C & T_{C_o} = -10°C \\ \theta = 0°C + \varepsilon & \text{pour } e = 5mm\end{cases}$ n = H_2O permutée et dégazée

e_{mm}	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		$\Delta \log \nu_c$
	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	
5/10 (1)	3,505	3,62	3,2	4,2	94	92	0,115
5/10 (2)	3,44	3,54	2,5	4	92	90	0,10
1	3,44	3,58	2,7	3,8	107	98	0,14
3	3,45	3,48	3	3	102	102	0,03
5 (1)	3,49	3,55	3	3,5	100	100	0,06
5 (2)	3,53	3,56	3,5	3,5	80	80	0,03

TABLEAU XVI

φ = acier inox $\begin{cases}\theta = 10°C & T_{C_o} = -20°C \\ \theta = 0°C + \varepsilon & \text{pour } e = 5mm\end{cases}$ n = H_2O permutée et dégazée

e_{mm}	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		$\Delta \log \nu_c$
	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	
5/10(1)	3,20	3,36	1,6	2,3	96	91	0,16
5/10(2)	3,16	3,36	1,4	2,3	96	94	0,20
1	3,12	3,30	1,3	2,10	110	109	0,18
3	3,07	3,15	1,2	1,4	104	97	0,08
5	3,10	3,10	1,2	1,2	100	100	0

TABLEAU XVII

φ = acier inox poli $T_{C_o} = -10°C$ $\begin{cases}\theta = 10°C \\ \theta = 0°C + \varepsilon \text{ pour } e = 5mm\end{cases}$ n = H_2O permutée et dégazée
t = 12 jours

e_{mm}	$U_{1\,eV}$	$U_{2\,eV}$	log A_1	log A_2	T_R (°C)
0,5 (1)	0,38	0,16	10,09	6,48	-28
0,5 (2)	0,35	0,30	10,25	9,30	-30
1	0,47	-	12,60	-	-
3	0,58	-	14,60	-	-
5 (1)	0,54	-	13,80	-	-
5 (2)	0,52	-	13,53	-	-

TABLEAU XVIII

φ = acier inox poli $T_{C_o} = -20°C$ $\begin{cases}\theta = 10°C \\ \theta = 0°C + \varepsilon \text{ pour } e = 5mm\end{cases}$ n = H_2O permutée et dégazée
t = 14 jours

e_{mm}	$U_{1\,eV}$	$U_{2\,eV}$	log A_1	log A_2	T_R (°C)
0,5 (1)	0,26	0,165	8,42	6,52	-37
0,5 (2)	0,27	0,18	8,65	6,83	-33
1	0,35	0,16	10,36	6,42	-30
2	0,47	0,37	12,98	10,45	-26
5	0,52	-	13,55	-	-

TABLEAU XIX

φ = Vicor (quartz + silice) θ = 10°C T_{C_o} = -10°C n = H_2O permutée et dégazée

e mm	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		$\Delta \log \nu_c$
	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	
5/10	3,65	3,905	4,46	8,03	100	94	0,245
1	3,70	3,85	5	7	107	102	0,15
2 (1)	3,37	3,40	2,35	2,52	90	87	0,03
2 (2)	3,44	3,53	2,5	4	100	90	0,09

TABLEAU XX

e = 5/10 mm θ = 10°C T_{C_o} = -14°C n = H_2O permutée et dégazée

φ	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		$\Delta \log \nu_c$
	t = 0	t = 15 j	t = 0	t = 15 j	t = 0	t = 15 j	
Vicor	3,70	4,08	5	12	108	105	0,38
acier inox rugueux	3,30	3,69	2	5	99	91	0,39
acier inox poli	3,27	3,55	2,3	3,5	105	94	0,28

TABLEAU XXI

φ = Vicor (quartz + silice) $T_{C_o} = -10°C$ $\theta = 10°C$
n = H_2O permutée et dégazée t = 12 jours

e_{mm}	$U_{1\,eV}$	$U_{2\,eV}$	log A_1	log A_2	T_R (°C)
0,5	-	0,16		6,85	-
1	0,22	0,16	8,09	6,37	-34
2 (1)	0,53	-	13,80	-	-
2 (2)	0,48	0,27	12,85	8,47	-35

TABLEAU XXII

e = 0,5mm $T_{C_o} = -14°C$ $\theta = 10°C$ n = H_2O permutée et dégazée t = 15 jours

e_{mm}	$U_{1\,eV}$	$U_{2\,eV}$	log A_1	log A_2	T_R (°C)
Vicor	-	0,16	-	7,18	-
acier inox	0,23	0,20	8,25	7,05	-26
rugueux	0,25		9,30		-50
acier inox poli	0,41	0,20	11,48	7,30	-36

TABLEAU XXIII

e = 5/10mm φ = acier inoxydable θ = 10°C n = H_2O permutée et dégazée

T_{C_o} (°C)	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c	$(\Delta\nu_c)$ réf.
	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j		
- 5	3,84	4,07	7	12	106	102	0,23	1,322
- 7(1)	3,67	3,73	4,7	5,5	99	98	0,06	0,282
- 7(2)	3,69	3,79	4,9	6,2	101	100	0,10	0,49
- 10(1)	3,51	3,62	2,5	4	94	92	0,11	0,20
- 10(2)	3,46	3,53	2,9	3,5	97	96	0,07	0,35
- 14	3,37	3,55	2,3	3,5	105	94	0,18	0,41
- 20	3,16	3,36	1,4	2,3	96	94	0,20	0,26
- 30	3,06	3,24	1,10	1,70	123	121	0,18	0,08

$(\Delta\nu_c)$ réf. = $\nu_c - \nu_{c_o}$

TABLEAU XXIV

e = 1 mm φ = acier inoxydable θ = 10°C n = H_2O permutée et dégazée

T_{C_o} (°C)	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c	$(\Delta\nu_c)$ réf.
	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j		
- 10(1)	3,44	3,58	2,70	3,80	100	98	0,14	0,378
- 10(2)	3,52	3,60	3,3	4	100	99	0,08	0,264
- 15	3,30	3,36	2	2,4	117	108	0,06	0,120
- 20	3,12	3,30	1,3	2,10	110	107	0,18	0,243
- 30(1)	2,73	2,74	0,550	0,553	100	100	0,01	0,03
- 30(2)	3,04	3,14	1,10	1,38	102	100	0,10	0,528

$(\Delta\nu_c)$ réf. = $\nu_c - \nu_{c_o}$

TABLEAU XXV

e = 0,5mm φ = acier inox θ = 10°C n = H_2O permutée et dégazée t = 14 jours

T_{C_o}(°C)	$U_{1_{eV}}$	$U_{2_{eV}}$	log A_1	log A_2	T_R(°C)
- 5	-	0,19	-	7,65	-
- 7 (1)	0,39	0,19	11,24	7,16	-25
- 7 (2)	0,31	0,19	9,65	6,75	-25
-10 (1)	0,33	0,30	10,25	9,30	-30
-10 (2)	0,44	0,27	12,10	8,47	-28
-14	0,41	0,20	11,48	7,54	-36
-20	0,27	0,18	8,65	6,83	-33
-30	0,34	0,19	10,27	7,20	-23

TABLEAU XXVI

e = 1 mm φ = acier inox θ = 10°C n = H_2O permutée et dégazée t = 15 jours

T_{C_o}(°C)	$U_{1_{eV}}$	$U_{2_{eV}}$	log A_1	log A_2	T_R(°C)
-10 (1)	0,47	-	12,60	-	-
-10 (2)	0,51	0,35	13,30	10,07	-26
-15	0,45	-	12,13	-	-
-20	0,35	0,16	10,35	6,42	-30
-30 (1)	0,51	-	13,25	-	-
-30 (2)	0,40	0,16	11,22	6,32	-31

TABLEAU XXVII

e = 5mm φ = acier inoxydable θ = 0°C + ε n = H_2O permutée et dégazée

T_{C_o} (°C)	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c	$(\Delta \nu_c)_{réf.}$
	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j		
- 10	3,47	3,55	3	3,5	100	100	0,08	0,240
- 15	3,25	3,34	1,8	2,10	106	103	0,09	0,162
- 20	3,07	3,072	1,2	1,2	105	105	0,002	0,013

$(\Delta \nu_c)_{réf.} = \nu_c - \nu_{c_o}$

TABLEAU XXVIII

e = 5/10mm φ = Vicor θ = 10°C n = H_2O permutée et dégazée

T_{C_o} (°C)	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c	$(\Delta \nu_c)_{réf.}$
	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j		
- 5	4	4,09	10	12,5	100	98	0,09	3,59
- 10	3,65	3,90	4,46	8,03	100	94	0,25	1,23
- 12	3,48	3,74	3	5,5	140	117	0,26	0,78
- 20	3,48	3,70	3	5	100	92	0,22	0,75

$(\Delta \nu_c)_{réf.} = \nu_c - \nu_{c_o}$

TABLEAU XXIX

e = 1mm φ = acier inoxydable T_{C_o} = -20°C n = H_2O permutée et dégazée

θ (°C)	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c
	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j	t = 0	t = 14j	
0	3,055	3,125	1,13	1,33	115	104	0,07
4	3,07	3,15	1,18	1,42	100	100	0,08
8	3,12	3,30	1,30	2,10	110	109	0,18

TABLEAU XXX

e 5mm φ = acier inox $\theta = 0°C + \varepsilon$ n = H_2O permutée et dégazée t = 14 jours

T_{C_o}(°C)	$U_{1\,eV}$	$U_{2\,eV}$	log A_1	log A_2	T_R(°C)
-10	0,54	-	13,80	-	-
-15	0,53	0,41	13,70	11	-30
-20	0,52	-	13,55	-	-

TABLEAU XXXI

e = 0,5 mm φ = Vicor θ = 10°C n = H_2O permutée et dégazée t = 14 jours

T_{C_o}(°C)	$U_{1\,eV}$	$U_{2\,eV}$	log A_1	log A_2	T_R(°C)
- 5	-	0,16	-	7,04	-
-10	-	0,16	-	6,85	-
-12	0,25	0,16	8,52	6,38	-28
-20	0,27	0,25	6,86	6,50	-25

TABLEAU XXXII

e = 1mm φ = acier inox $T_{C_o} = -20°C$ n = H_2O permutée et dégazée t = 14 jours

θ(°C)	$U_{1\,eV}$	$U_{2\,eV}$	log A_1	log A_2	T_R(°C)
$0 + \varepsilon$	0,55	-	14,08	-	-
4	0,45	-	12,40	-	-
8	0,35	0,16	10,35	6,32	-30

TABLEAU XXXIII

e = 5/10mm φ = acier inox $T_{C_o} = -10°C$ $5°C < \theta < 10°C$

n	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		$\Delta \log \nu_c$
	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	
H_2O permutée, non dégazée, tension appliquée pendant condélation	3,30	3,365	2	2,5	103	100	0,065
H_2O permutée, non dégazée	3,37	3,55	2,5	3	97	94	0,18
H_2O non permutée mais dégazée	3,785	4,08	6	12	103	96	0,295
H_2O non permutée et non dégazée	3,43	3,65	2,8	4,5	113	105	0,22
H_2O permutée et dégazée	3,46	3,54	2,9	3,5	97	96	0,08
H_2O permutée et distillée	3,48	3,625	3	4	93	89	0,145
H_2O permutée, distillée et dégazée	3,69	3,79	5	6	101	100	0,10
H_2O permutée , distillée et bouillie	3,505	3,62	3,2	4,2	94	92	0,115
H_2O permutée , distillée bouillie conservée 10 j. dans une ampoule en verre	3,60	3,70	4	5	112	98	0,10
H_2O permutée + mince couche de C_6H_{14} sur électrode	3,54	3,60	3,5	4	105	85	0,06
H_2O permutée ayant séjourné dans cellule en laiton (3 heures)	3,54	3,70	3,5	5	110	100	0,16
H_2O de pluie	3,845	4,176	7	15	104	99	0,331

TABLEAU XXXIV

e = 0,5mm φ = acier inox T_{C_o} = -10°C 5°C < θ < 10°C t = 12 jours

n	U_1 (eV)	U_2 (eV)	log A_1	log A_2	T_R (°C)
H_2O permutée, non dégazée, tension appliquée pendant congélation	0,40	0,20	11,15	7,0	- 35
H_2O permutée, non dégazée	0,41	0,20	11,48	7,30	- 36
H_2O non permutée mais dégazée	0,19	0,26	7,77	8,50	- 40
H_2O non permutée et non dégazée	0,44	0,30	12,10	9,3	- 20
	0,20		7,05		- 35
H_2O permutée et dégazée	0,45	0,27	12,10	8,47	- 28
H_2O permutée et distillée	0,33	0,20	9,95	7,05	- 26
H_2O permutée, distillée et dégazée	0,309	0,19	9,65	6,75	- 26
H_2O permutée, distillée et bouillie	0,33	0,16	10,09	6,48	- 25
H_2O permutée, distillée bouillie conservée 10 j. dans une ampoule en verre	0,33	0,18	10,13	7,07	- 24
H_2O permutée + mince couche de C_6H_{14} entre l'électrode et H_2O	0,31	-	9,61	-	-
H_2O permutée ayant séjourné dans cellule en laiton (3 heures)	0,42	0,28	11,68	8,60	- 27
H_2O de pluie	0,23	0,19	9,6	7,24	- 25

TABLEAU XXXV

e = 5mm φ = acier inox $T_{C_o} = -16°C$ $\theta = 0°C + \varepsilon$

n	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		$\Delta \log \nu_c$
	t = 0	t = 60 j	t = 0	t = 60 j	t = 0	t = 60 j	
H_2O permutée	3,30	3,305	2	2	108	108	0,005
H_2O permutée et distillée	diagramme de Cole inutilisable conductivité trop importante même pour t = 60 j						
H_2O permutée distillée, dégazée	3,250	3,30	1,8	2	106	103	0,05

TABLEAU XXXVI

φ = acier inox $T_{C_o} = -10°C$ $\theta = 7°C$ / $\theta = 0°C + \varepsilon$ pour e = 5mm $n = D_2O$

e mm	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		$\Delta \log \nu_c$
	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	
5/10	3,71	3,89	5,13	7,76	102	100	0,18
1	3,42	4,31	2,2	2,70	103	99	0,89
3	3,36	3,42	2,29	2,66	109	103	0,06
5	3,47	3,477	3	3	104	104	0,007

TABLEAU XXXVII

φ = acier inoxydable $T_{C_o} = -10°C$ $\begin{cases}\theta = 7°C \\ \theta = 0°C + \varepsilon \text{ pour } e = 5mm\end{cases}$ $n = D_2O$ $t = 12$ jours

e mm	$U_{1_{eV}}$	$U_{2_{eV}}$	log A_1	log A_2	T_R(°C)
0,5	0,43	0,30	11,67	9,17	-20
1	0,35	0,25	11,90	6,90	-25
3	0,58	-	14,44	-	-
5	0,50	-	12,56	-	-

TABLEAU XXXVIII

e = 0,5 mm $T_{C_o} = -10°C$ $\theta = 7°C$ $n = D_2O$ $t = 12$ jours

φ	$U_{1_{eV}}$	$U_{2_{eV}}$	log A_1	log A_2	T_R(°C)
Vicor	-	0,18	-	7,35	-
acier inox poli	0,43	0,30	11,67	9,17	-20

TABLEAU XXXIX

e = 5/10mm T_{C_o} = -10°C θ = 7°C n = D_2O

φ	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c
	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	t = 0	t = 12 j	
Vicor	3,62	3,93	4	8	111	107	0,29
Acier inox poli	3,71	3,89	5,12	7,76	102	100	0,18

TABLEAU XXXX

e = 5/10mm φ = acier inoxydable θ = 7°C n = D_2O

T_{C_o}(°C)	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		$\Delta\nu_c$
	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	
- 5	3,477	3,69	3	5	100	94	2
-10	3,71	3,89	5,12	7,76	102	100	2,64
-20	3	3,176	1	1,5	102	100	0,5

TABLEAU XXXXI

e = 5 mm φ = acier inoxydable θ = 0°C + ε n = D_2O

T_{C_o}(°C)	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		$\Delta\nu_c$
	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	
- 5	3,73	3,73	5,35	5,35	130	130	0
-10	3,22	3,22	1,72	1,72	110	110	0
-15	3,08	3,08	1,20	1,20	108	108	0
-20	3,05	3,05	1,05	1,05	105	105	0

TABLEAU XXXXII

e = 0,5mm φ = acier inoxydable θ = 7°C n = D_2O t = 14 jours

T_{C_o}(°C)	U_{1} eV	U_{2} eV	log A_1	log A_2	T_R(°C)
- 5	0,43	0,32	11,74	8,47	-15
-10	0,43	0,30	11,65	9,15	-25
-20	0,40	0,20	11,04	7,10	-20

TABLEAU XXXXIII

e = 5 mm φ = acier inoxydable $\theta \sim 0$°C n = D_2O t = 14 jours

T_{C_o}(°C)	U_{1} eV	U_{2} eV	log A_1	log A_2	T_R(°C)
- 5	0,39	-	10,53	-	-
-10	0,50	-	12,56	-	-
-15	0,64	-	15,59	-	-
-20	0,32	-	9,50	-	-

TABLEAU XXXXIV

e = 1mm φ acier inox $\theta = 5°C$ $T_{C_o} = -13,5°C$ n = H_2O permutée + NH_4Cl

N/X	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c
	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	
N/10	-	-	forte conductivité	forte conductivité	-	-	-
N/50	-	-	forte conductivité	conductivité	-	(120)	-
N/100	4,910	5,270	81,3	186,2	148	104	0,36
N/500	4,740	5,060	55	114,8	107,5	99,5	0,32
N/1000	4,445	4,630	27,8	29	99	97,5	0,185

TABLEAU XXXXV

e = 1mm φ = acier inox $\theta = 5°C$ $T_{C_o} = -30°C$ n = H_2O permutée + NH_4Cl

N/X	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c
	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	
N/10	4,875	4,990	75	97,7	117	112,5	0,115
N/50	4,690	4,910	49	81,3	106	108	0,220
N/100	4,550	4,630	35,5	42,7	107,5	108	0,080
N/500	4,175	4,225	15	16,8	100	99	0,050
N/1000	3,970	4,025	9,3	10,6	102	101	0,055

TABLEAU XXXXVI

e = 1 mm φ = acier inox θ = 5°C T_{C_o} = -20°C n = H_2O permutée + NH_4Cl

N/X	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c
	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	
N	5,20	5,30	158	200	121	114	0,10
N/5	5,16	5,27	145	186	107	105	0,11
N/10	5,04	5,19	101	124	110	106	0,15
N/50	4,90	5,24	80	174	105	100	0,34
N 100	4,72	5,21	52,5	128	115	99	0,49
N/500	4,33	4,55	21,4	35,5	106	104	0,22
N/1000	4,06	4,11	10,5	12,9	104	97	0,05
N/5000	3,62	3,73	4,16	5,36	102	97	0,11
$N/10^4$	3,35	3,42	2,27	2,63	106	102	0,07
$N/5.10^4$	3,275	3,425	1,88	2,65	102	99	0,15
$N/10^5$	3,17	3,29	1,48	1,95	103	102	0,12
$N/10^6$	3,10	3,175	1,259	1,496	94,5	94,5	0,075
H_2O permutée	3,05	3,18	1,135	1,52	127	106	0,13

TABLEAU XXXXVII

φ = acier inox θ = 5°C T_{C_o} = -20°C N/X = N/100 n = H_2O permutée + NH_4Cl
θ = 0°C + ε pour e = 5mm

e mm	log ν_c		ν_c KHz		ε_s		Δ log ν_c
	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	
0,5	4,95	5,21	89	162	109	98	73
1	4,785	5,09	61	102	108	105	41
3	4,775	4,94	59,5	87	111	102	28
5	4,73	4,87	53,6	74	116	104	21

TABLEAU XXXXVIII

e = 1 mm φ = acier inox θ = 5°C T_{C_o} = -20°C n = H_2O permutée + NH_4Cl

N/X	U (eV)		Log A		T_R (°C)	
	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j	t = 0	t = 14 j
N	-	0,37	-	12,23	-	-
N/5	-	0,309	-	11,46	-	-
N/10	0,296	0,291	11,04	11,29	-	-
N/50	0,215	0,30	9,14	11,24	- 32,5	-
	0,30	-	10,92	-		
N/100	0,24	0,289	9,51	10,95	- 44	-
	0,317	-	11,0			
N/500	0,183	0,225	7,93	8,843	- 40	- 45
	0,277	0,295	9,96	10,50		
N/1000	0,176	0,158	7,568	6,25	- 41	- 32
	0,255	0,25	9,296	8,22		
N/5000	-	0,14	-	6,51	-	- 43
	-	0,23	-	8,52		
N/10 000	-	0,23	-	8	-	- 30
	-	0,14	-	6,09	-	- 48
	-	0,21	-	7,81		
N/50 000	-	0,22	-	7,88	-	- 30
	-	0,17	-	6,87	-	- 50
	-	0,22	-	7,08		
N/100 000	-	0,306	-	9,41	-	- 32,5
	-	0,167	-	6,47		
$N/10^6$	-	0,489	-	12,938	-	- 38,5
	-	0,374	-	10,453		
H_2O permutée	-	0,44	-	12,0	-	- 38,5
	-	0,244	-	7,79		

TABLEAU XXXXIX

Figure XXVI

Droite de référence du diagramme $\log \nu_c = f(\frac{1}{T_c})$

U = 0,58 eV

log A = 14,60

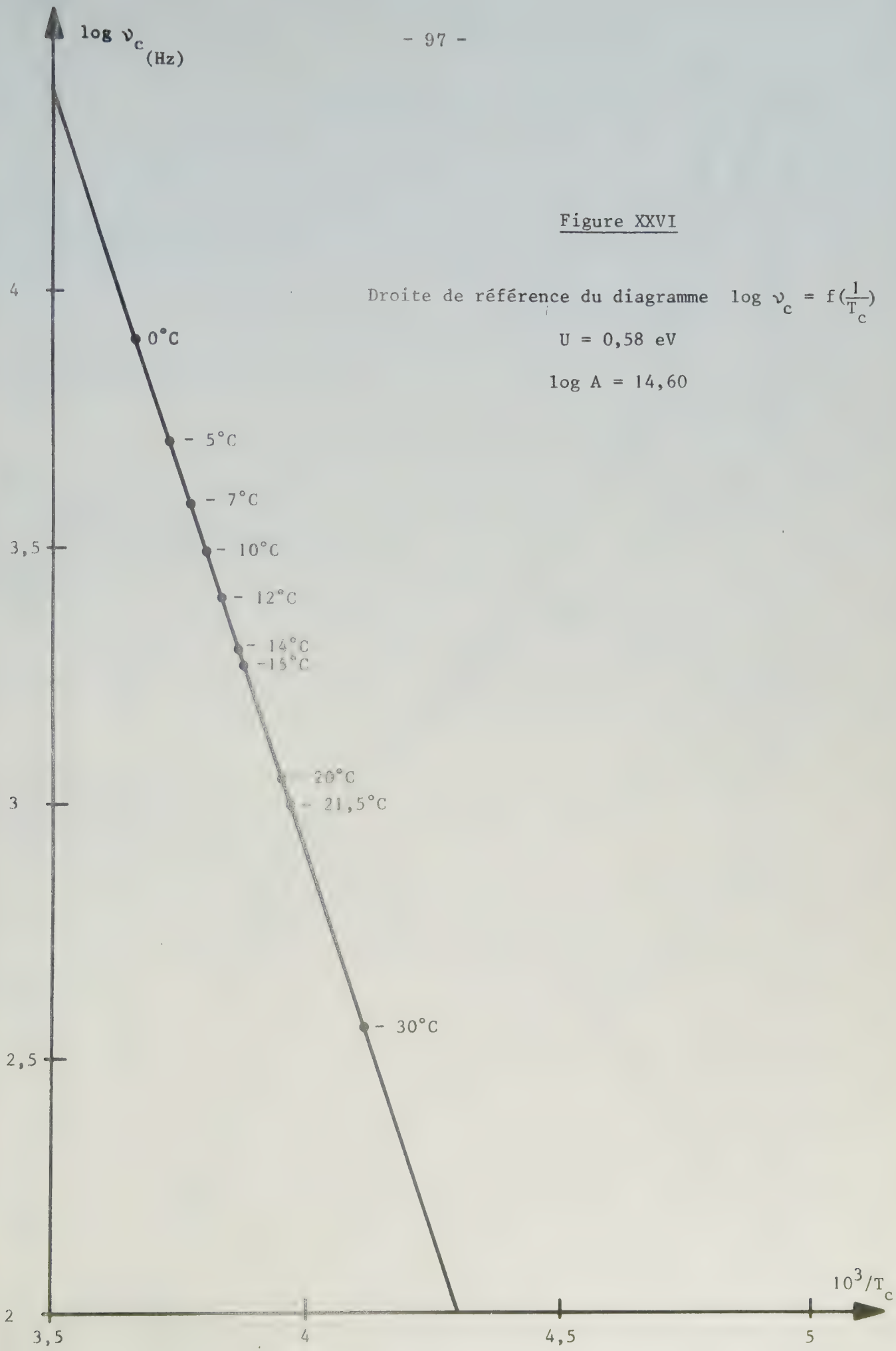


Figure XXVII

$\log \nu_c = f(N/X)$ $[NH_4Cl + H_2O]$

$e = 1$ mm $T_c = -20°C$

$\theta = 5°C$ φ = acier inox

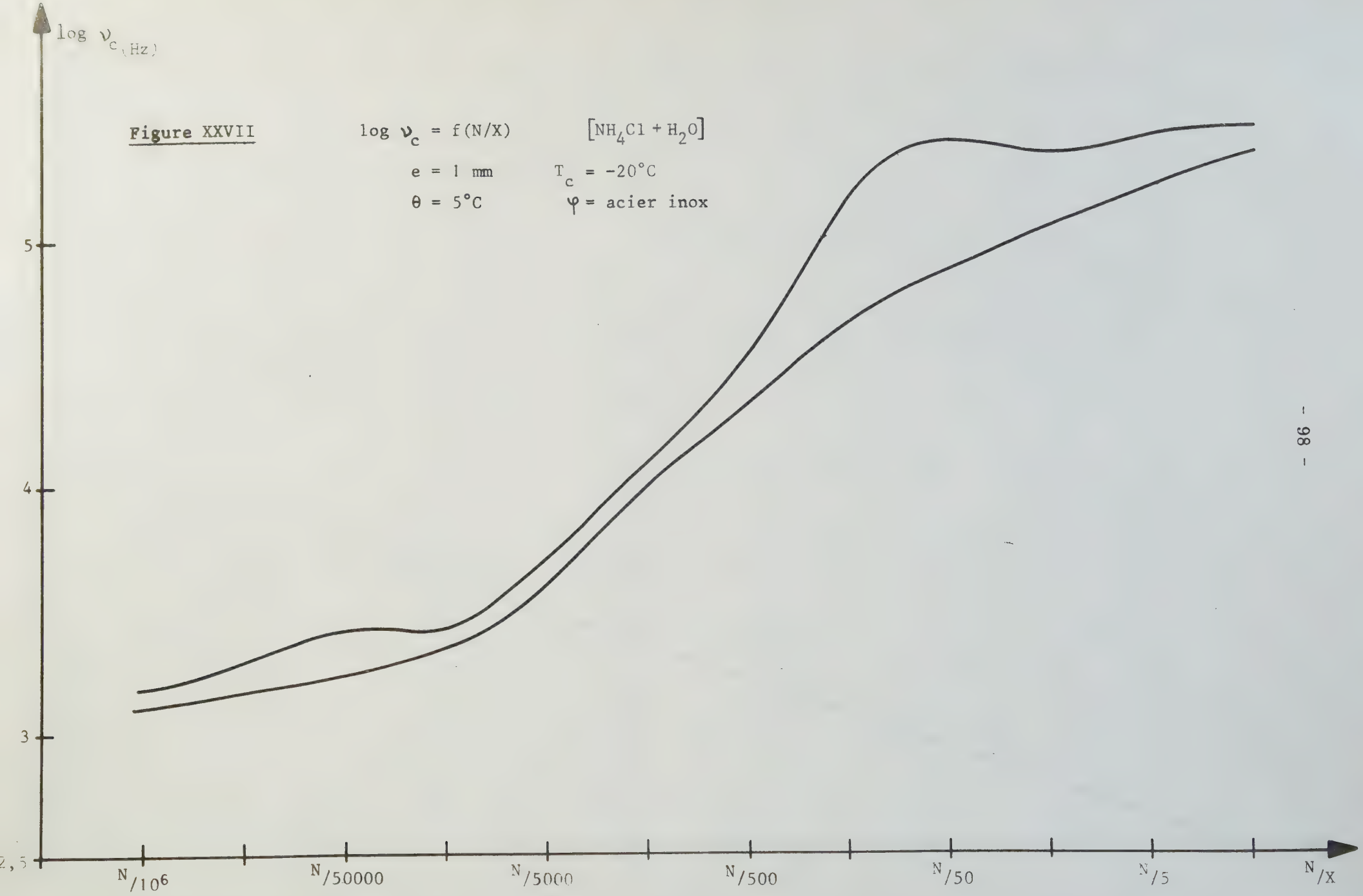
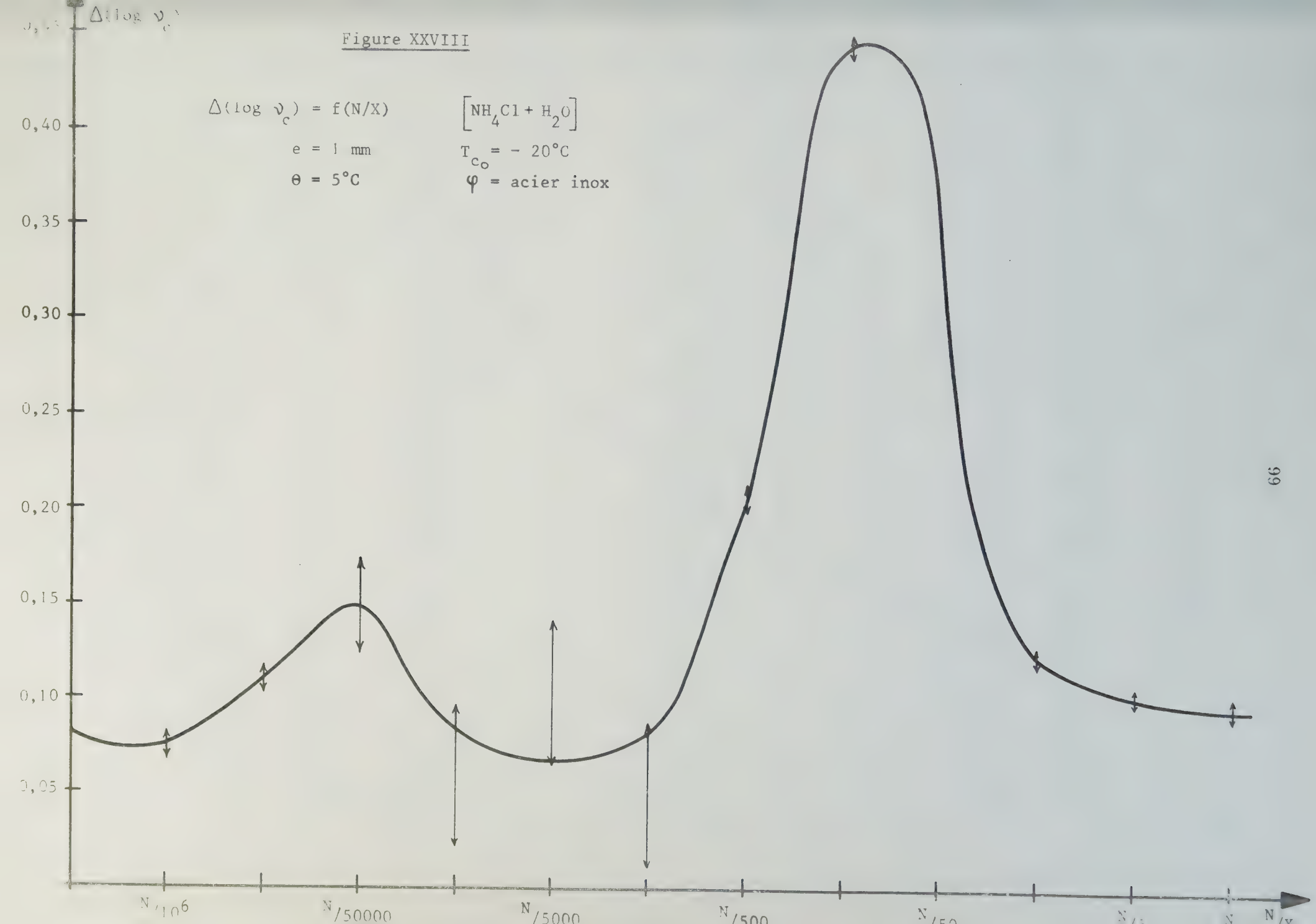


Figure XXVIII

$\Delta(\log \nu_c) = f(N/X)$ $\quad [NH_4Cl + H_2O]$

e = 1 mm $\quad T_{c_o} = -20°C$

$\theta = 5°C$ $\quad \varphi$ = acier inox



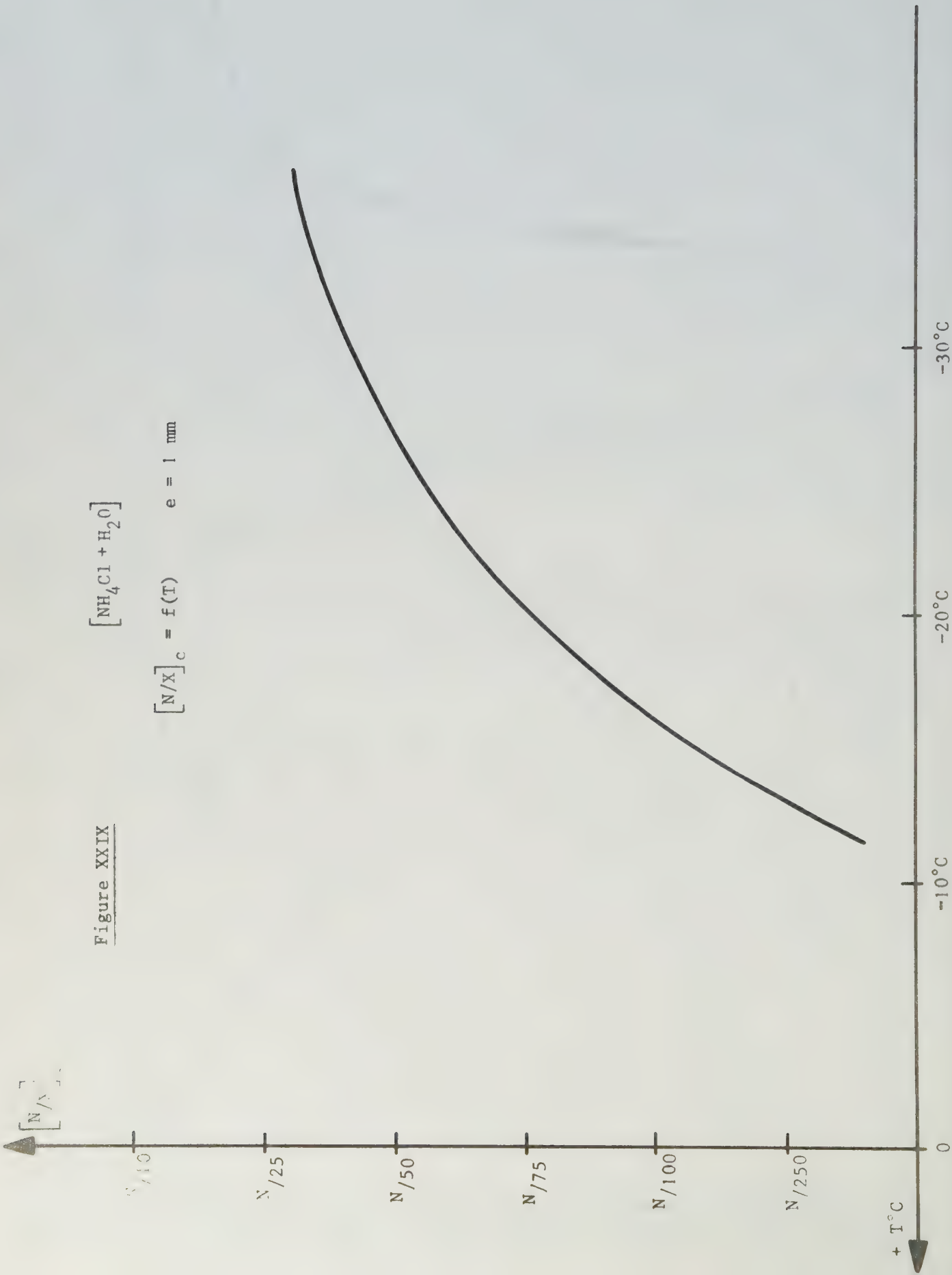


Figure XXIX

$[NH_4Cl + H_2O]$

$[N/X]_c = f(T)$ e = 1 mm

D) Caractères généraux de la cinétique.

a) Point de rotation.

Au cours du temps les droites du diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$ (avant la discontinuité à la température T_R) tournent autour d'un point fixe.

En effet dans un diagramme $U = f(\log A)$ les points correspondants aux droites d'absorption sont alignés (Figure XXX). La droite qu'ils déterminent est identique à celle obtenue dans le même diagramme avec la méthode des mesures dites relatives.

Les coordonnées du point de rotation sont :

$$\log \nu_{R_o} = 3,9$$

$$T_{R_o} = 273°K = 0°C$$

Si l'on porte dans le même diagramme les points correspondants aux droites d'absorption obtenues après la discontinuité à T_R, on obtient une certaine dispersion dans une bande de plan sensiblement parallèle à la droite précédemment tracée.

b) Courbes de Cinétique.

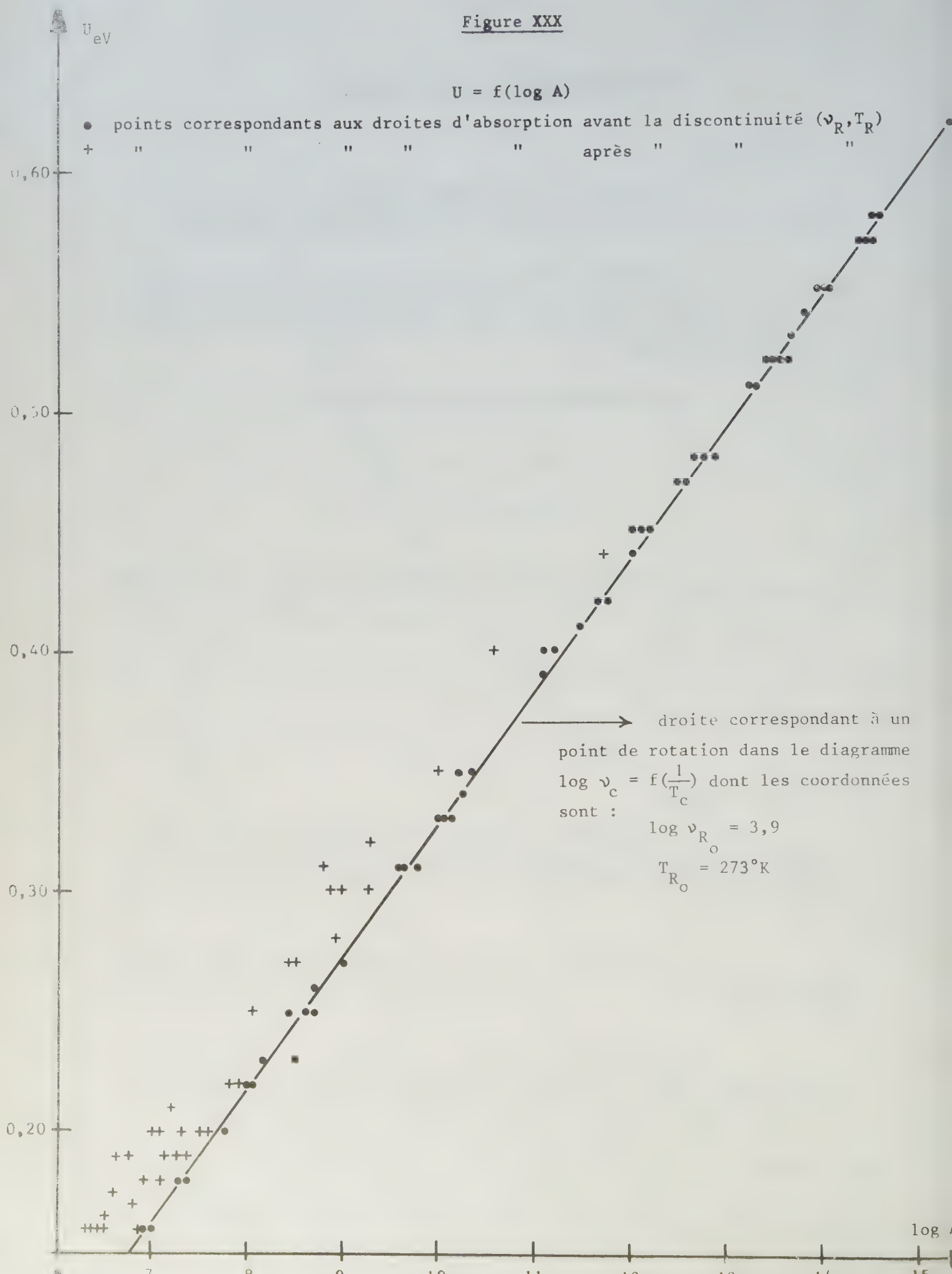
La cinétique de l'évolution présente, quel que soit l'échantillon de glace considéré, le même caractère exponentiel au cours du temps. Elle est rapide immédiatement après la congélation et se ralentit au fur et à mesure que le temps passe.

Les courbes de cinétique $\nu_c = f(t)$ ou $\log \nu_c = f(\log t)$ présentent toutes la même allure, mais plus ou moins variée suivant les paramètres extérieurs fixés.

La forme générale de ces courbes est donnée par les Figures XXXI, XXXII, XXXIII et XXXIV. En particulier la fréquence d'absorption ν_c semble être régie en fonction du temps t par une équation de la forme :

$$\nu_c = \nu_{c_o} + A_{c_\ell} (1 - e^{-\frac{t}{\kappa}})$$

Figure XXX


U = f(log A)
• points correspondants aux droites d'absorption avant la discontinuité (ν_R, T_R)
+ " " " " " après " " "
U eV
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
droite correspondant à un point de rotation dans le diagramme log ν_c = f($\frac{1}{T_c}$) dont les coordonnées sont :
log ν_{R_o} = 3,9
T_{R_o} = 273°K
7
8
9
10
11
12
13
14
15
log A

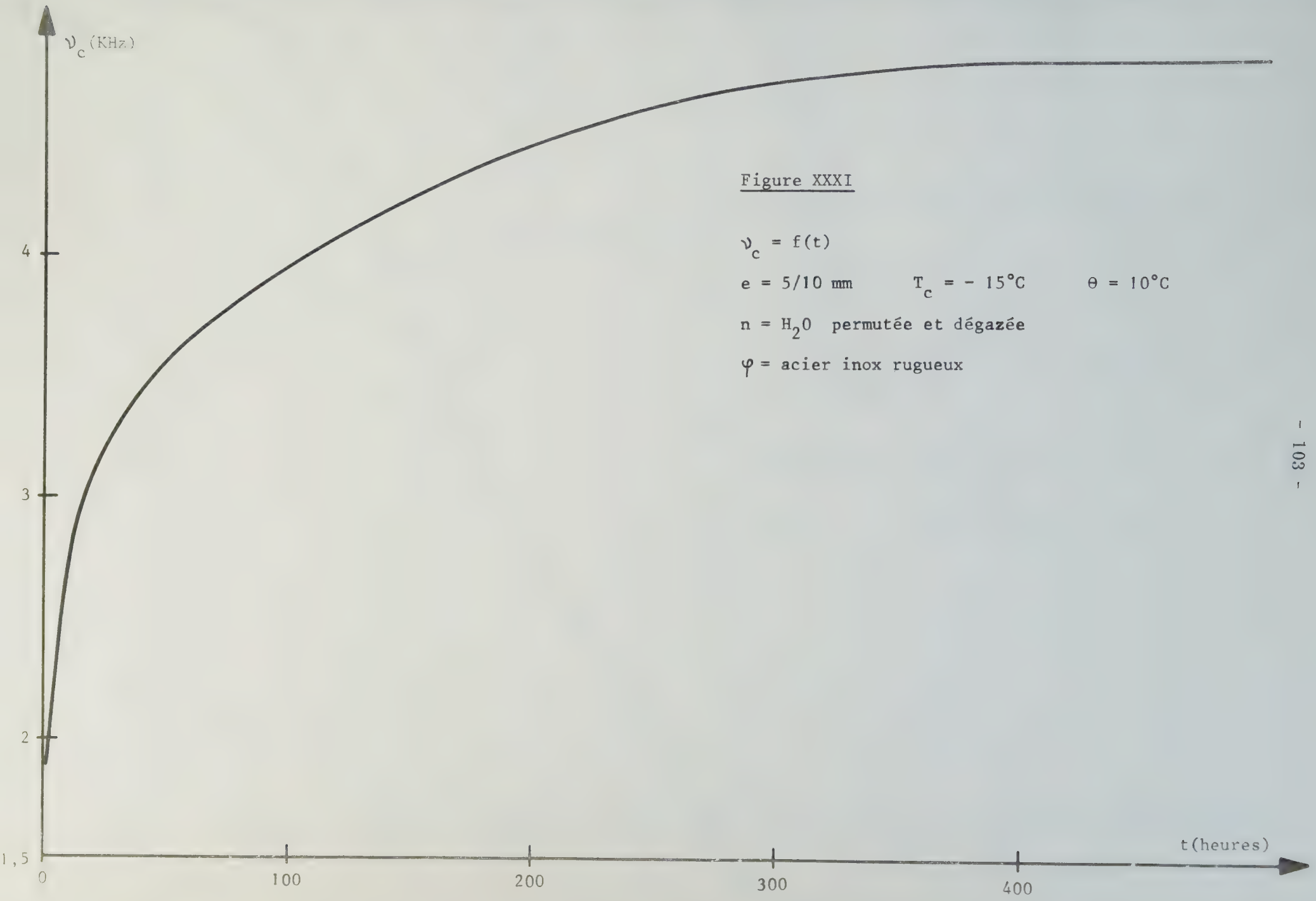


Figure XXXI

$\nu_c = f(t)$

e = 5/10 mm $T_c = -15°C$ $\theta = 10°C$

n = H_2O permutée et dégazée

φ = acier inox rugueux

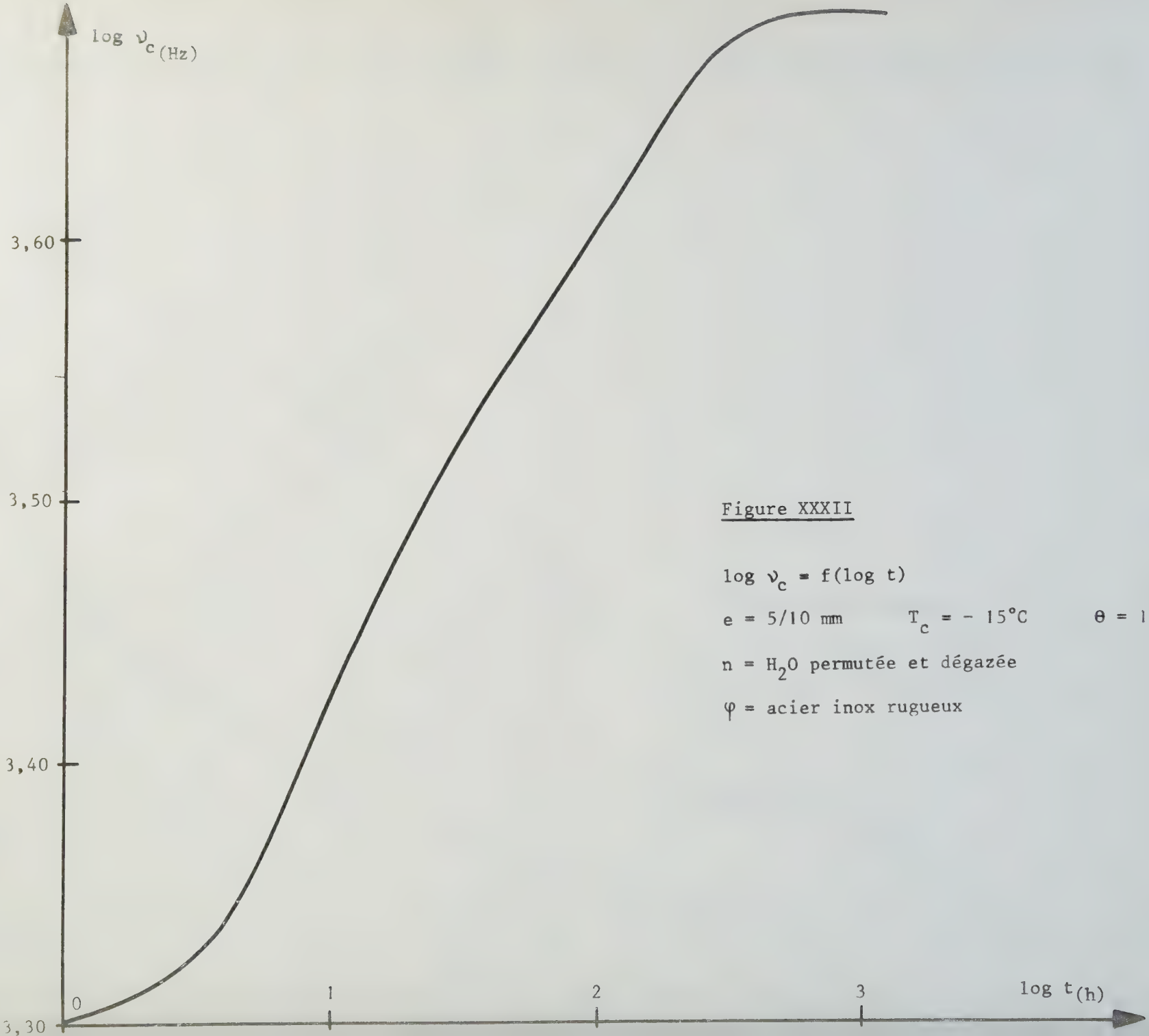


Figure XXXII

$\log \nu_c = f(\log t)$

e = 5/10 mm $T_c = -15°C$ $\theta = 10°C$

n = H_2O permutée et dégazée

φ = acier inox rugueux

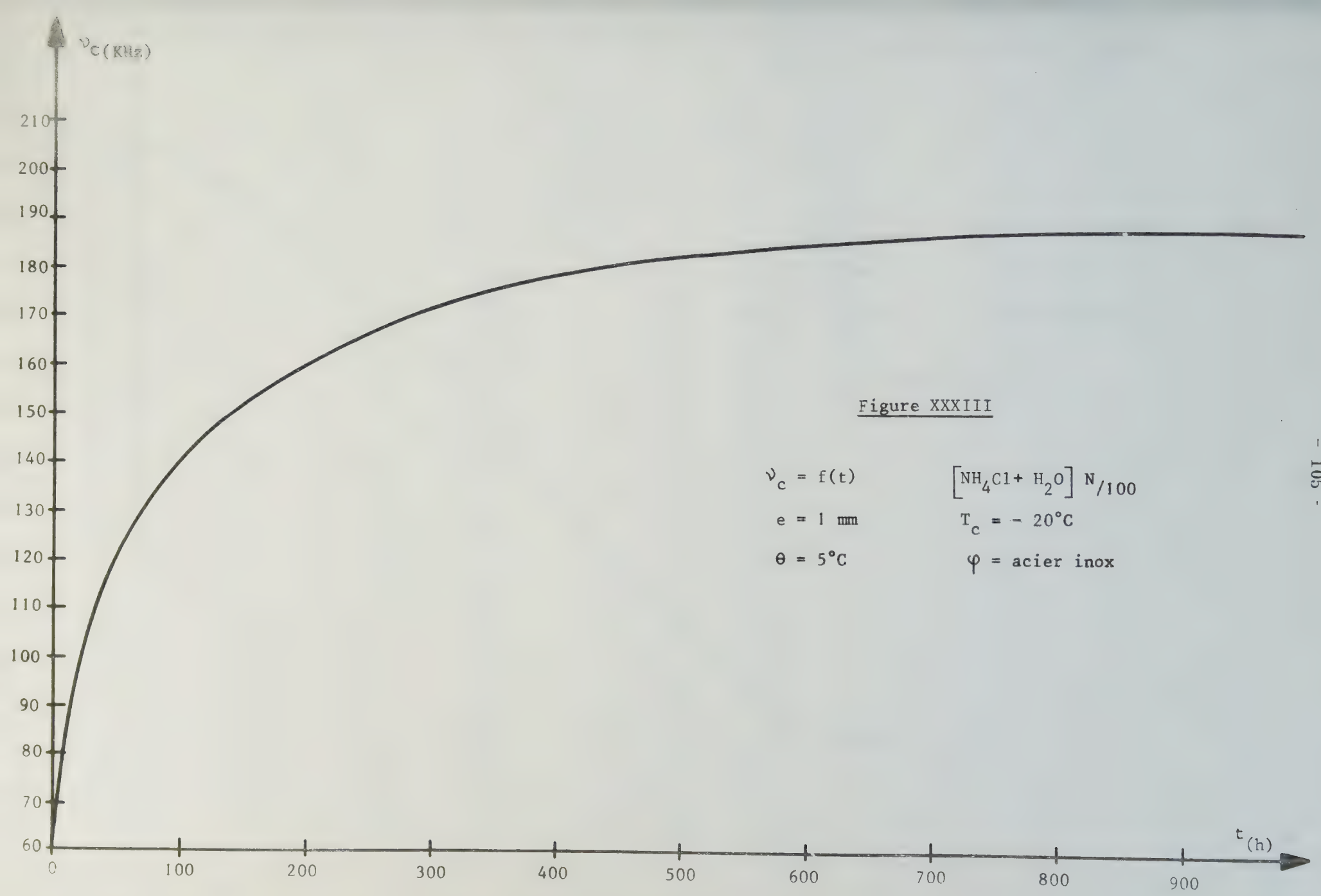


Figure XXXIII

$\nu_c = f(t)$ $\quad$ $\left[NH_4Cl + H_2O\right]$ N/100

e = 1 mm $\quad$ $T_c = -20°C$

$\theta = 5°C$ $\quad$ φ = acier inox

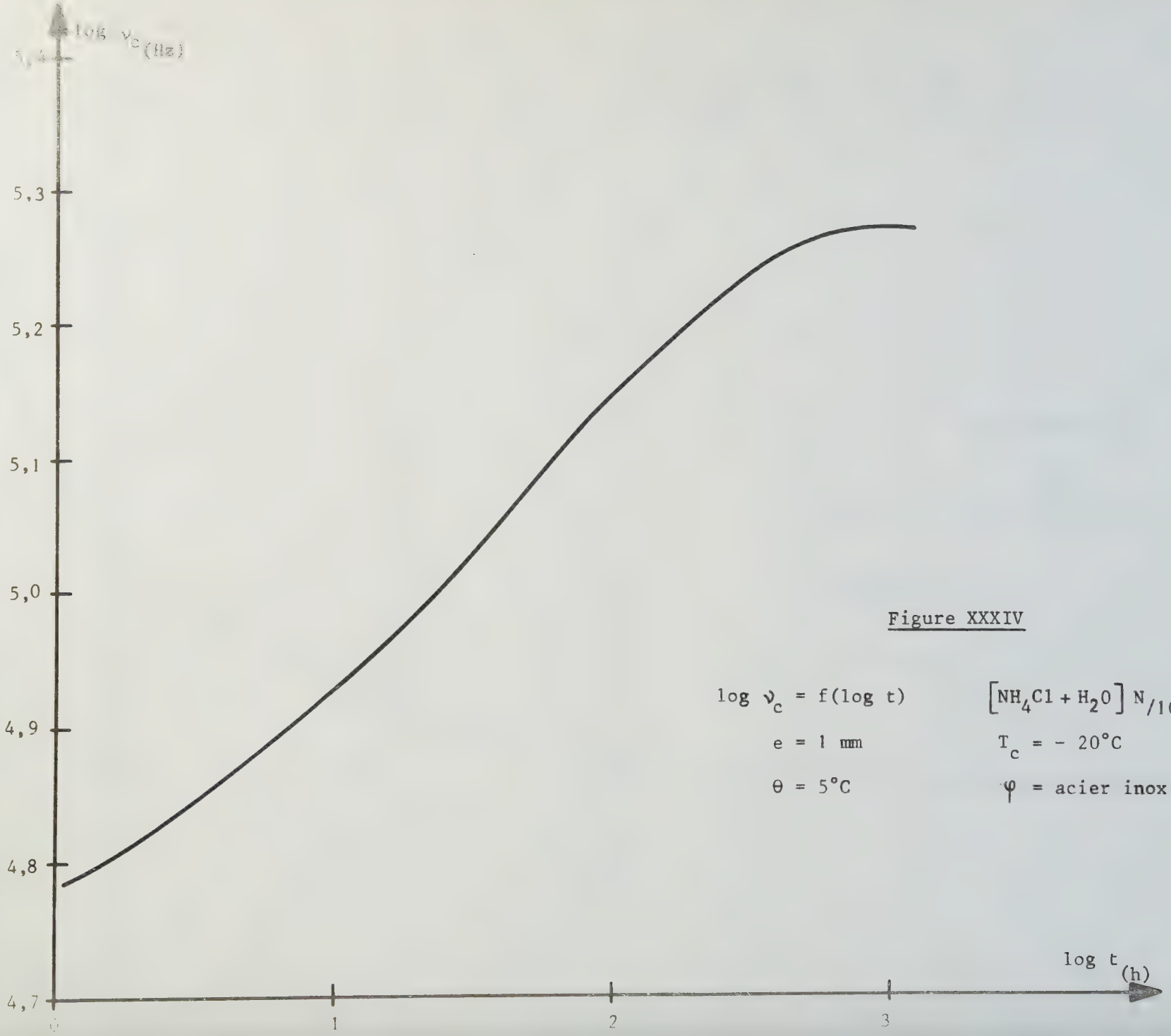


Figure XXXIV

$\log \nu_c = f(\log t)$ $\quad \left[NH_4Cl + H_2O\right] N/100$

$e = 1$ mm $\quad T_c = -20°C$

$\theta = 5°C$ $\quad \varphi$ = acier inox

$A_{c\ell}$ et κ sont des constantes dépendant de l'échantillon de glace considéré.

$\nu_{c\ell}$ est la fréquence d'absorption limite en fin d'évolution

ν_{c_o} est la fréquence d'absorption au début de l'évolution (t = 0)

$$\nu_{c\ell} \quad \nu_{c_o} + A_{c\ell} \qquad (\text{si } t \to +\infty)$$

5. RECAPITULATION.

Les résultats obtenus avec la méthode des mesures dites relatives sont confirmés dans leur ensemble par la méthode des mesures dites absolues.

1°) L'évolution des propriétés diélectriques de la glace polycristalline obtenue par voie irréversible est caractérisée par une diminution de l'énergie d'activation U de 0,60 eV à 0,16 eV, et par une augmentation de la fréquence d'absorption ν_c à température fixe T_{c_o}. Cette évolution est exponentielle en fonction du temps, rapide au début, elle se ralentit au fur et à mesure que le temps passe.

2°) Au cours de l'évolution les droites d'absorption passent par un point fixe ; dans un diagramme U, log A leurs points représentatifs sont parfaitement alignés.

3°) Dans certains cas le maximum d'absorption n'est pas obtenu immédiatement après la congélation mais au bout d'un temps donné de conservation à température fixe, d'autant plus rapidement que celle-ci est plus élevée.

4°) Cinq paramètres au moins influent sur la cinétique de l'évolution :

a) Elle est d'autant plus lente que l'épaisseur de l'échantillon est plus importante

b) Elle dépend de la nature physique de la surface en contact avec la glace, mais non de sa nature chimique pour des électrodes métalliques.

c) Elle est d'autant plus rapide que le degré de surfusion est plus élevé.

d) La vitesse d'évolution est une fonction croissante de la température.

e) Elle dépend de la nature de l'eau utilisée :

- le dégazage et la purification interviennent
- on retrouve sur la glace lourde D_2O, les mêmes résultats fondamentaux que pour la glace ordinaire H_2O.
- la vitesse d'évolution de la glace dopée de NH_4Cl passe par un maximum pour une certaine concentration critique $(N/X)_c$ de la solution. Cette concentration augmente lorsque la température de conservation diminue.

5°) Enfin des discontinuités de la pente du diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$, entraînant une diminution de l'énergie d'activation, apparaissent pour des températures T_R. Nous verrons que ce phénomène est à rapprocher de l'établissement de la deuxième relaxation.

- C H A P I T R E IV -

ANALYSE CRITIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

ANALYSE CRITIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 . PERMITTIVITE COMPLEXE ε^* D'UN DIELECTRIQUE REEL.

Dans le cas le plus simple la permittivité complexe ε^* d'un diélectrique polaire est donnée par une expression de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}$$

ε_∞ est la permittivité très haute fréquence, ε_s la permittivité statique, ω la pulsation du champ électrique appliqué et τ le temps de relaxation macroscopique de l'échantillon.

En séparant les parties réelle et imaginaire on obtient les formules de dispersion de Debye :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Ces formules obtenues à partir d'une théorie phénoménologique de la polarisation, rendent compte du mécanisme d'absorption dipolaire dans son ensemble (sans que l'on soit obligé de faire appel à un modèle particulier).

En éliminant le paramètre $\omega\tau$ entre les deux équations précédentes, le point de coordonnées $[\varepsilon', \varepsilon'']$ dans un diagramme appartient au demi-cercle d'équation :

$$\left[\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right]^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2$$

avec $\varepsilon'' > 0$.

La courbe $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ obtenue théoriquement semble ainsi s'identifier au diagramme de Cole que nous avons expérimentalement (Figure XXXV a).

Dans certains cas le diagramme est déformé aux fréquences les plus basses. La théorie essaye de rendre compte de ce résultat en supposant qu'une conductivité résiduelle se superpose au mécanisme de relaxation dans les domaines des très basses fréquences. Dans ce cas la permittivité complexe ε^* est donnée par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} + \frac{\chi_\omega}{j\varepsilon_o\omega}$$

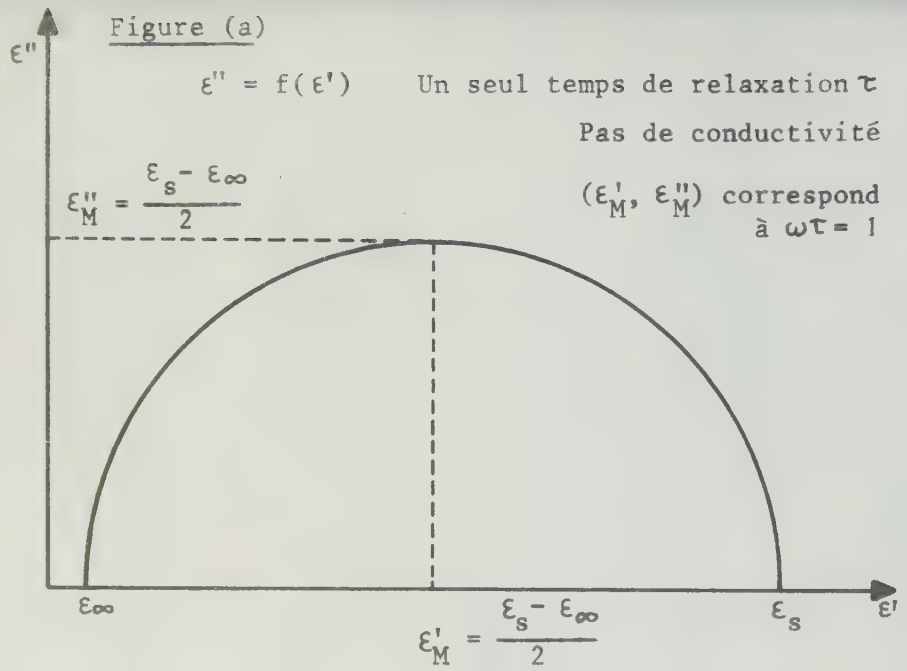
La fonction $\chi(\omega)$ caractérise la conductivité résiduelle du diélectrique. En général on la suppose constante et égale à sa valeur en régime stationnaire χ_s. Ceci est justifié par le fait que c'est seulement aux très basses fréquences que le terme de conductivité intervient pratiquement :

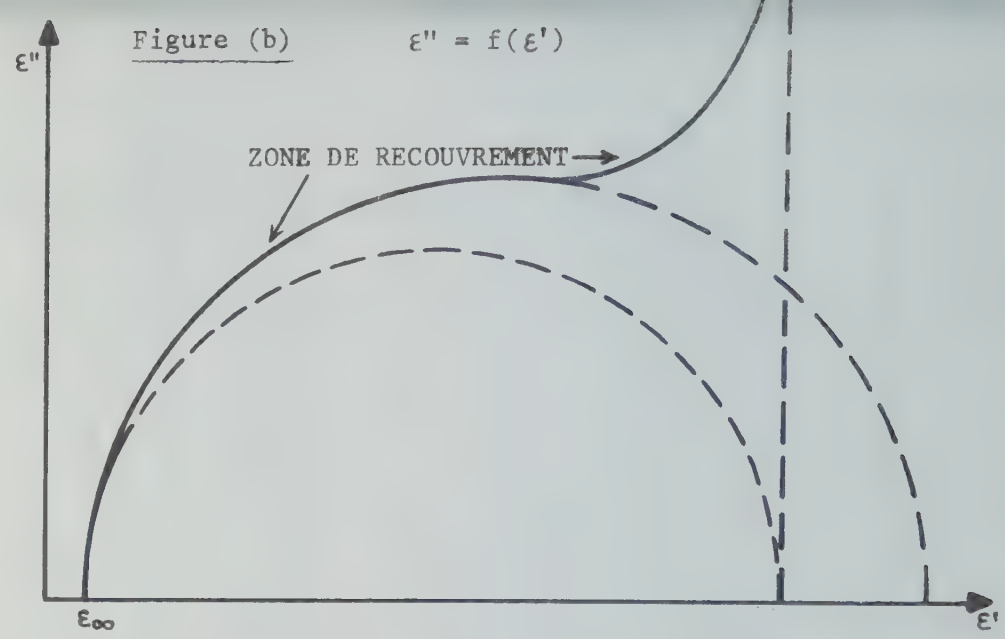
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} + \frac{\chi_s}{j\varepsilon_o\omega}$$

Suivant les valeurs relatives de τ et ε_o / χ_s , les deux domaines de dispersion se recouvrent partiellement où sont complètement distincts (Figure XXXV b et c).

Beaucoup de diélectriques (les polymères entre autres) possèdent un maximum d'absorption inférieur à celui auquel on pourrait s'attendre à partir des formules de Debye. Le diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ se trouve alors à l'intérieur du demi-cercle de Debye. K. S. COLE et R. H. COLE ont montré que dans ce cas la permittivité ε^* est correctement représentée par une relation empirique de la forme :

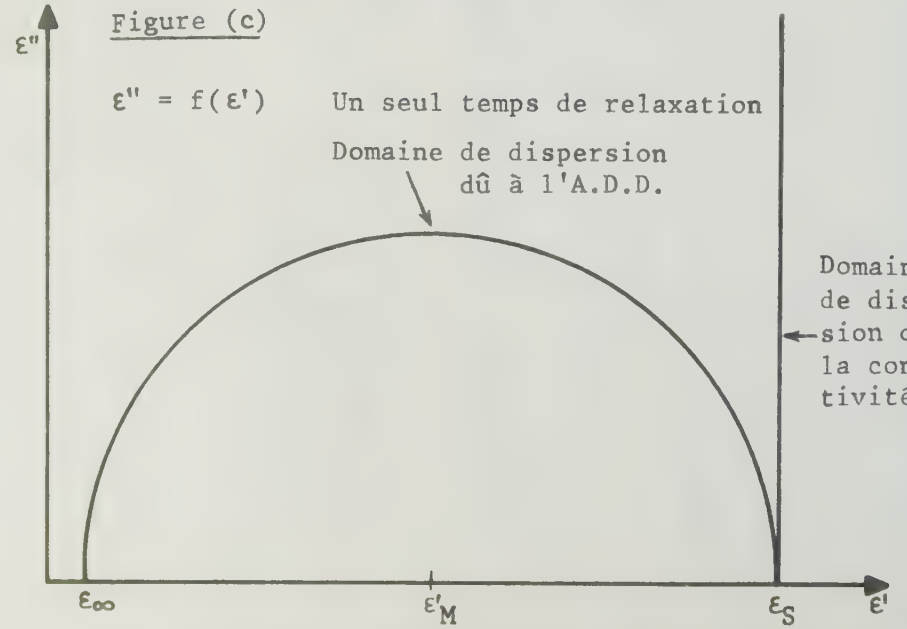
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\bar{\tau})^{1-h}}$$



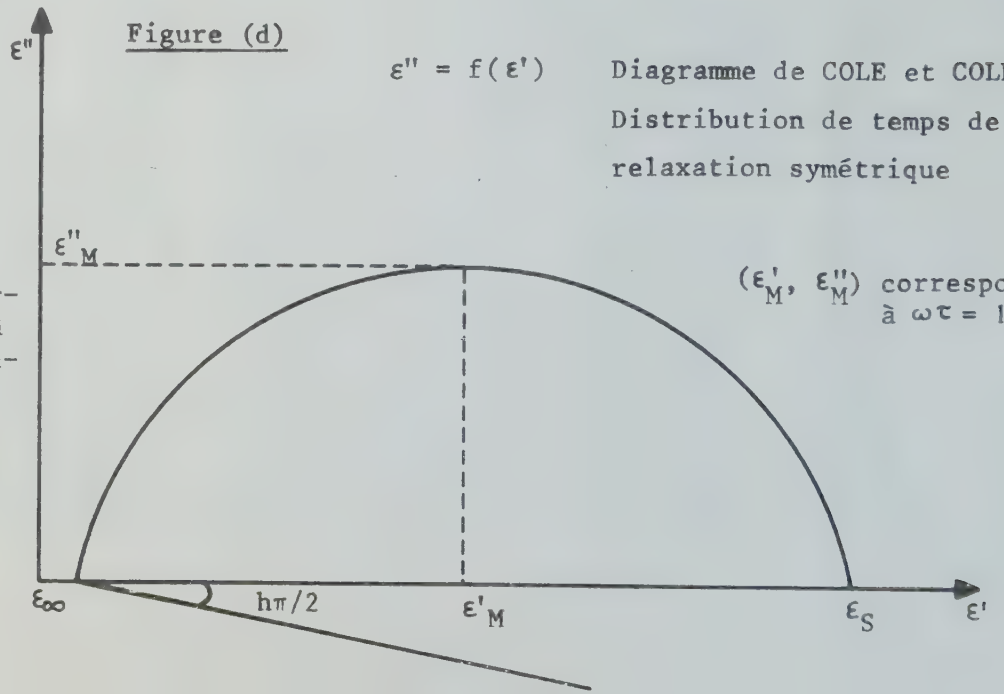


Les domaines d'absorption se recouvrent partiellement

Figure XXXV



Les domaines d'absorption sont distincts



h est une constante ($0 \leq h \leq 1$) qui dépend de la température et qui se détermine facilement graphiquement (Figure XXXV d).

Enfin, pour certains diélectriques [comme le glycérol (JOUANICOU) (COLE et DAVIDSON)] le diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ ne présente pas d'axe de symétrie parallèle à l'axe des ε'', et a l'allure d'un arc de courbe (Figure XXXV e). DAVIDSON et COLE pensent qu'un tel comportement peut être représenté par l'équation empirique :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_s + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_o)^\alpha}$$

où α est une constante ($0 < \alpha \leq 1$) qui peut aussi être déterminée graphiquement. Sa valeur influe sur la forme de la courbe de DAVIDSON et COLE.

Ces divers comportements des diélectriques peuvent se comprendre si l'on admet qu'il n'existe plus un temps de relaxation unique, mais un spectre continu de temps de relaxation. Chacun d'eux pris séparément satisfait à un comportement du type Debye. Si $f(\tau)\,d\tau$ représente alors la probabilité pour que le temps de relaxation ait une valeur comprise entre τ et $\tau + d\tau$, la permittivité ε^* peut se mettre sous la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \frac{f(\tau)\,d\tau}{1 + j\omega\tau}$$

avec $$\int_0^\infty f(\tau)\,d\tau = 1$$

$f(\tau)$ est encore appelé fonction de distribution.

Généralement (NORA HILL) les formes simples de $f(\tau)$ (par exemple la distribution gaussienne) conduisent à des expressions compliquées pour ε' et ε''. Par contre les équations empiriques, de formes simples, de COLE et COLE, et de COLE et DAVIDSON sont obtenues à l'aide de fonctions de distribution très compliquées.

La loi de distribution sera symétrique pour l'équation symétrique de COLE et COLE, $\bar{\tau}$ sera le temps de relaxation moyen correspondant au maximum de ε'' ; elle sera dissymétrique pour l'équation de COLE et DAVIDSON, τ_o représente alors le temps de relaxation limite correspondant à cette loi de distribution ($f(\tau) = 0$ si $\tau > \tau_o$).

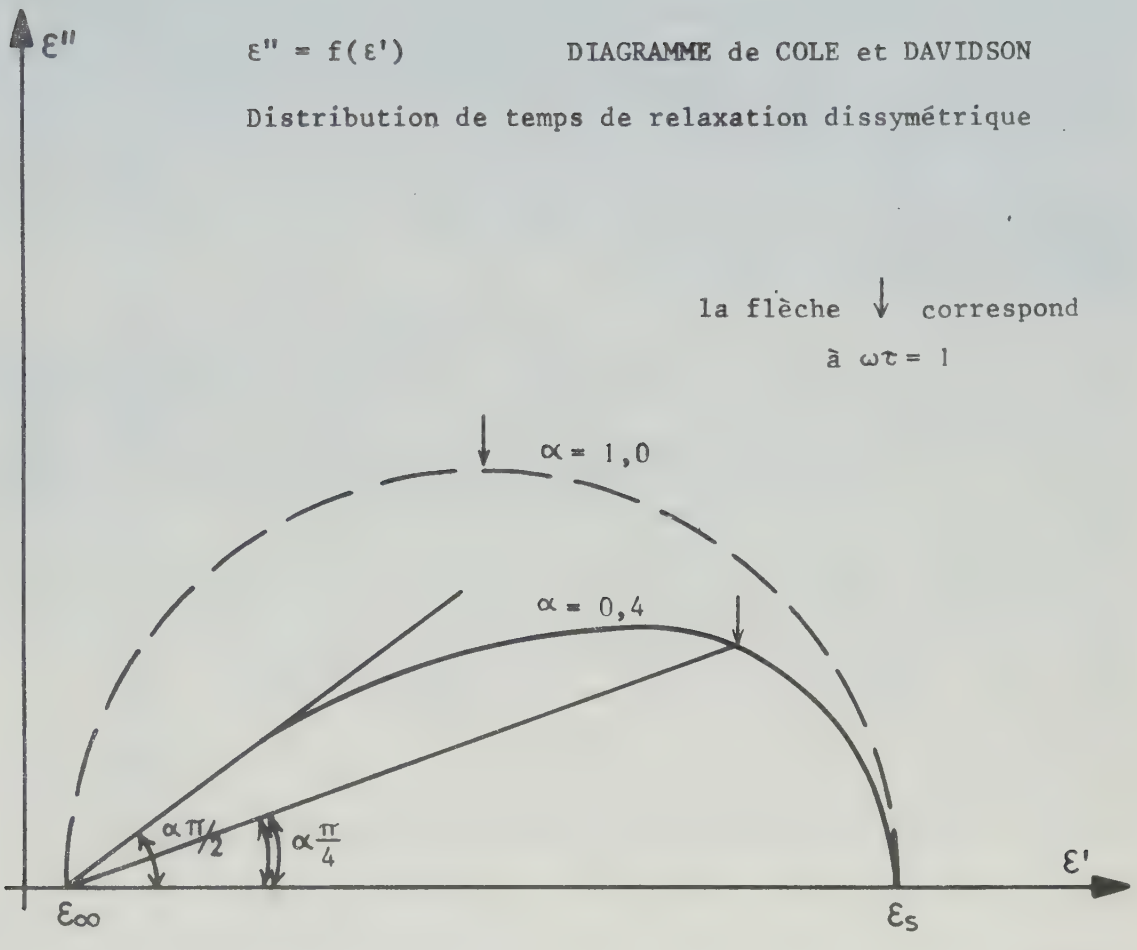


Figure XXXV - (e)

2 . CONDUCTIVITE , ABSORPTION DIPOLAIRE ET EVOLUTION DE ε^* .

Qualitativement, la relation $\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}$ semble s'adapter assez bien au cas de la glace polycristalline ainsi que le suggère une comparaison des courbes $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ expérimentales et théoriques. De très nombreux auteurs parmi lesquels AUTY et COLE , HUMBEL , JONA et SCHERRER , DENGEL , RIEHL et SCHLEIPPMANN , ZAROMB et BRILL pour n'en citer que certains,après confrontation de leurs diagrammes expérimentaux avec les formules théoriques considèrent que la glace suit une loi de dispersion de Debye. Il y a deux domaines de dispersion, l'un aux très basses fréquences correspondant à la conductivité résiduelle due en partie à la présence d'impuretés, l'autre pour des fréquences plus élevées correspondant à l'absorption dipolaire Debye (A. D. D.) .

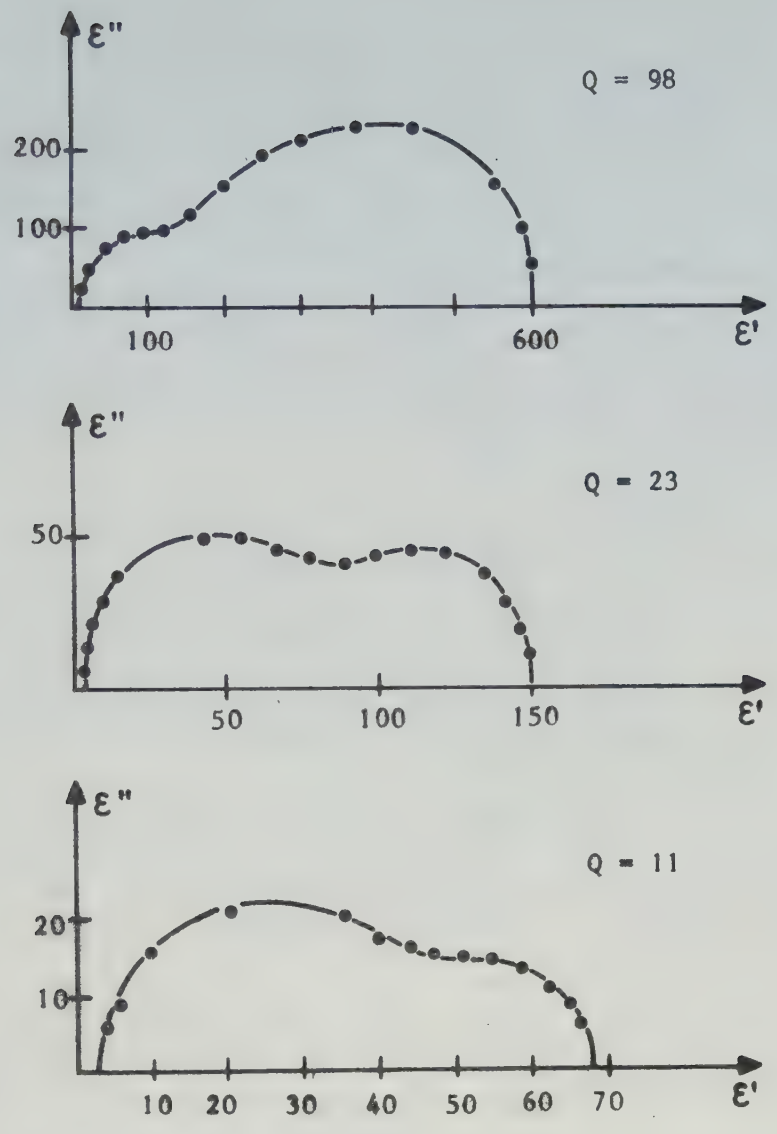
Dès lors l'évolution des propriétés diélectriques que nous observons après la congélation, au moment de la formation du diagramme de COLE , pourrait se décomposer en deux : une évolution du mécanisme de conductivité et une évolution du mécanisme d'absorption. La première semblerait prédominer surtout dans les premiers instants de post-congélation car c'est le phénomène le plus marquant ; la seconde apparaitrait lorsque l'intensité de la conductivité a suffisamment diminué (c'est-à-dire lorsque les deux domaines d'absorption sont disjoints ce qui permet de détecter l'A. D. D.) . Il est permis de penser qu'au cours du temps les impuretés occluses dans la glace : air , gaz , ions étrangers, ... ont tendance à se localiser en différents points de l'échantillon. Elles sont en position interstitielle ou dans le réseau même (pour des ions de taille convenable). D'autres migreraient vers les électrodes. Une fois le réseau débarrassé de certaines impuretés responsables de la conductivité, l'évolution de l'A. D.D. traduirait des diffusions et les réarangements moléculaires de celui-ci .

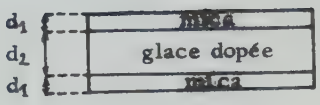
Toutes les hypothèses précédentes sont plausibles mais certains compléments doivent leur être apportés. D'abord la séparation de la permittivité ε^* en deux parties, faisant intervenir deux domaines de fréquences distincts ou se recouvrant partiellement, n'entraîne pas nécessairement une dissociation complète des deux mécanismes étudiés. DANSAS et SIXOU, MONTFORT et LAGOUBETTE , BONED en mettant de la glace en contact avec un support neutre électriquement, ont montré que le mélange présentait deux domaines d'absorption. Ils sont plus ou moins séparés l'un de l'autre, suivant le rapport des épaisseurs isolant-glace ou la fraction volumique de glace dans le support. Le premier aux hautes fréquences est dû à l'A. D. D. , le second en basses fréquences à la conductivité résiduelle (Figure XXXVI).

Parfois il est possible à partir de ces diagrammes de déterminer deux temps de relaxation τ à température fixe, et deux énergies d'activation, d'autre fois c'est impossible. Une interdépendance certaine intervient donc entre les deux mécanismes d'absorption .

Figure XXXVI

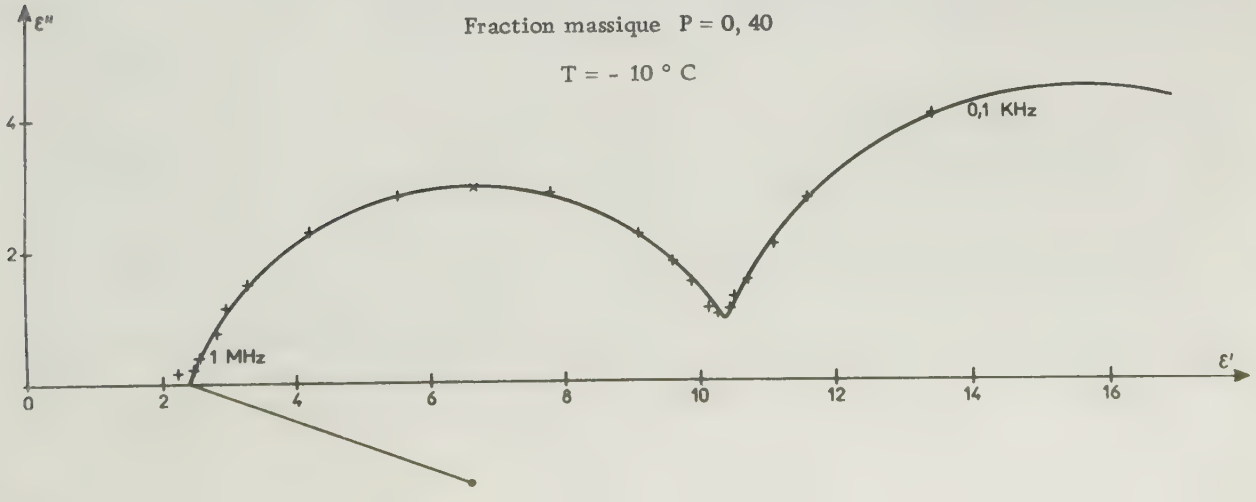
DIAGRAMME de COLE et COLE (d'après MOUNIER et SIXOU)



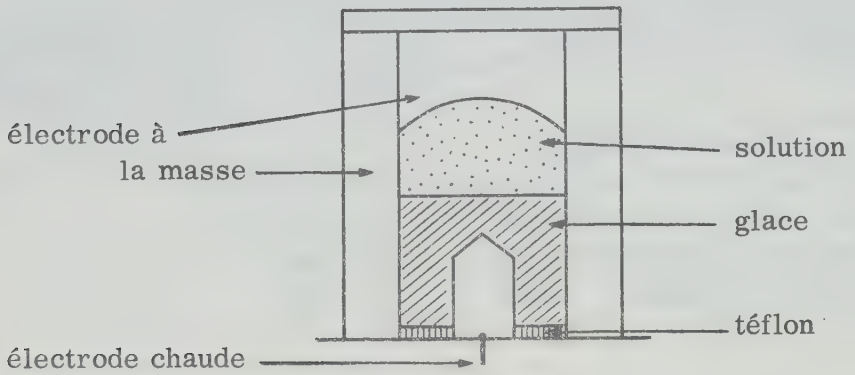


$Q = d_2/d_1$

DIAGRAMME de COLE et COLE (d'après B. LAGOURETTE et J.P. MONTFORT)



Par ailleurs une série d'expériences que nous avons effectuées nous a amené à reconsidérer le problème. Nous avons mis en contact, dans nos cellules de mesure, des échantillons de glace pure de 5 mm d'épaisseur pour lesquels les diagrammes de Cole avaient une forme semi-circulaire avec une solution aqueuse de chlorure d'ammonium en équilibre thermodynamique avec la glace. Cette solution a une concentration N/X qui est définie par la branche de congélation du diagramme de phases du binaire $NH_4Cl - H_2O$ (concentration correspondant à la température de conservation des cellules, supérieure à la température eutectique $T_E = -15,5°C$). Nous avons ainsi en présence de la glace et de la solution à la température T_{c_o} (Cf. schéma de principe).



On observe au cours du temps une déformation du diagramme de Cole qui se traduit par l'apparition et l'augmentation d'une conductivité résiduelle dans le domaine des basses fréquences. Le schéma d'évolution est exactement l'opposé de celui correspondant à la Figure XXII. Les points ne glissent pratiquement pas en fréquence sur la courbe du diagramme. La permittivité statique augmente avec la conductivité résiduelle.

Cette évolution s'explique relativement bien si on admet que le sel de la solution diffuse à l'intérieur du réseau de la glace. (HALTENORTH et KLINGER mettent en évidence une diffusion d'acide fluorydrique dans des cristaux de glace). Des ions salins diffusent donc depuis la solution à travers le réseau de la glace entraînant une augmentation de la conductivité de l'échantillon. Le phénomène est inverse de celui décrit pour la glace pure.

Nous pouvons tenter d'expliquer l'évolution de la permittivité de la glace pure immédiatement après la congélation par un processus analogue. Par suite de la présence inévitable d'impuretés (BLICKS et Al.) au sein de l'échantillon lors de la formation de glace par rupture de surfusion, on trouve des ions, et même des inclusions salines suivant le degré de pureté de l'eau, formant des inclusions liquides. Au cours du temps ces ions et les molécules vont diffuser dans le cristal, diminuant ou supprimant les inclusions. Ils vont se placer dans le réseau de glace afin que soit réalisé l'équilibre thermodynamique correspondant à la température de conservation donnée T_{c_o}.

Ce réarangement, comme la localisation des impuretés, doit se faire normalement d'autant plus rapidement que la température T_{c_o} est plus élevée tout en restant inférieure à une certaine température critique , et que l'épaisseur e de l'échantillon est plus faible . Il doit dépendre également de la nature de l'eau utilisée. Nos observations expérimentales semblent confirmer ces hypothèses. J.P. LE PETIT arrive à des conclusions analogues par une étude de la glace en hyperfréquences .

Lorsque le diagramme de Cole est formé nous pouvons essayer d'expliquer l'augmentation de la fréquence d'absorption ν_c à partir des mêmes hypothèses. Cependant avant de donner une interprétation d'ensemble des phénoménes,il convient d'analyser nos résultats expérimentaux les uns après les autres à partir du moment où la conductivité résiduelle a pratiquement disparu .

3 . CARACTERES GENERAUX DE L'EVOLUTION.

Les formules théoriques donnant ε' et ε'' en fonction de ω ne sont pas indispensables pour notre étude. Nous nous sommes en effet intéressés à l'évolution des propriétés diélectriques par l'intermédiaire de la permittivité statique ε_s , de la fréquence d'absorption $\nu_c = 1/2\pi\tau$ et de l'énergie d'activation U .

Dès que l'A. D. D. est décelable, l'énergie d'activation maximum obtenue est de l'ordre de 0, 70 eV pour de la glace pure congelée avec un très faible taux d'irréversibilité . Elle est de l'ordre de 0, 60eV pour de la glace pure franchement irréversible. Parallèlement, pour la température de conservation de -10°C, la fréquence d'absorption ν_c est de l'ordre de 3KHz , à -20°C elle est de 1, 2 KHz .

Au cours de l'évolution l'énergie d'activation diminue, la plus faible valeur obtenue est de 0, 22 eV pour de la glace formée à 0°C - ε et de 0, 16 eV pour de la glace congelée par rupture de surfusion. Dans le même temps, à température fixe, la fréquence ν_c augmente : elle est de 8 KHz à -10°C et de 5 KHz à -20°C , en fin d'évolution .

Cette évolution est semblable à celle mise en évidence par EVRARD sur des émulsions de glace. Elle se traduit par une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe; la température T_{R_o} correspondant à ce point est la même que pour les émulsions : 0°C ou 273°K , température de fusion du solide . La cinétique d'évolution de la glace macroscopique est plus rapide que celle des émulsions . La diminution de l'énergie d'activation de 0, 58 eV à 0, 22 eV se fait sur un intervalle de temps beaucoup plus court. On accède ainsi à toutes les valeurs de l'énergie d'activation comprise entre ces deux limites alors que

ce n'est possible dans le cas des émulsions qu'en opérant à différentes températures de conservation. EVRARD (1967) et LAGOURETTE (1968) ont montré que le facteur de fréquence log A est une fonction décroissante de la fraction volumique. Nos valeurs sont inférieures à celles qui correspondent à la fraction volumique la plus élevée des émulsions qu'ils ont étudiées.

Pour une énergie d'activation de 0,58 eV , log A est compris entre 14,6 et 14,7. Ce résultat est en excellent accord avec les données de la littérature relatives à la glace réversible. FREYMANN et SOUTIF admettent en effet la valeur 14,6 pour une énergie d'activation de 0,58 eV.

Par contre nous n'avons pas mis en évidence,comme pour les émulsions,de valeurs plus probables de l'énergie d'activation. Nous n'avons pas en effet de palier dans le diagramme cinétique $\nu_c = f(t)$. Remarquons que nos courbes cinétiques $\log \nu_c = f(\log t)$ ressemblent à celles déterminées par J. LACHAISE sur l'évolution dans le temps des propriétés diélectriques des émulsions d'eau surfondue.

On rencontre dans la littérature des résultats semblables à ceux que nous venons d'énoncer. La droite d'absorption relative à l'A. D. D. de l'eau adsorbée sur le ciment Portland artificiel tourne autour d'un point fixe au cours du temps, entraînant une diminution de l'énergie d'activation (J. Le BOT). KOPP observe une évolution de la conductivité superficielle de la neige; l'énergie d'activation correspondante passe de 0,7 eV à 1 eV. Pour l'énergie d'activation de relaxation de la glace des glaciers, DUPUY signale 0,59eV - 0,60eV pour un glacier jeune, 0,812 eV pour une glace très vieille. L'évolution est inverse de celle que nous avons mise en évidence.

De nombreux auteurs signalent une évolution dans le temps de certaines propriétés de la glace mais rares sont ceux qui ont essayé d'en faire une étude systématique. Certains attribuent les différences trouvées à des erreurs de mesures quand ils ne les laissent pas de côté en les signalant uniquement sans faire de commentaire.

GOUGH et DAVIDSON étudiant les propriétés diélectriques des glaces I_h et I_c formées à partir des phases II et IX trouvent que le temps de relaxation diminue au fur et à mesure que l'échantillon vieillit. Ils attribuent ce résultat à la précipitation d'impuretés à partir des glaces II et IX , suivie de leur réincorporation graduelle dans le réseau de la glace I.

RUEPP et KÄB , WÖRZ et COLE , CAMP , KISZENICK et ARNOLD observent de même une évolution du diagramme $\chi = f(1/T)$ avec l'âge de l'échantillon ; χ représente la conductivité en courant continu. Ils ne comprennent pas le phénomène et l'attribuent soit à l'apparition d'un manque d'homogénéité au sein de l'échantillon, soit à la migration d'impuretés non précisées dans le réseau.

Le groupe de recherches de STUTTGART semble être le seul à

avoir fait des études systématiques. DANTL mesurant la vitesse du son dans les cristaux de glace trouve "un effet d'âge". Les valeurs des modules d'élasticité, des coefficients élastiques, de la compressibilité, diminuent au cours du temps. L'auteur propose un modèle de vieillissement, les molécules d'eau orientées au moment de la congélation prennent des orientations quelconques au bout de quelques jours.

TAMMANN , en étudiant les propriétés thermiques de la glace observe une variation de la densité entre un échantillon frais et un échantillon ancien. La densité la plus faible est obtenue pour le "vieil" échantillon. GRANICHER affirme que la forte densité anormale de la glace chimiquement pure et fraîchement préparée doit correspondre à un grand désordre instable du réseau. En particulier la concentration de molécules d'eau interstitielles excéde notablement la concentration des vides moléculaires. Au cours du temps, la densité des molécules interstitielles décroit jusqu'à la valeur de la concentration correspondant à l'équilibre thermique.

RUEPP et SIEGGLE n'expliquent pas la variation, dans le temps, du temps de relaxation de spin du réseau, observée vers -50°C. GRANICHER pense à un empilement de défauts réduisant la mobilité du proton.

Enfin, par diffraction aux rayons X et mesures au microscope électronique, TRUBY et DROST-HANSEN ont mis en évidence une microstructure de la glace qui évolue au cours du temps sous l'effet d'un mécanisme de dislocation. Cette interprétation est renforcée par les résultats de VANDERBERG et ELLIS qui trouvent des différences dans le spectre d'interférence et d'absorption de la glace en fonction de son âge.

Enfin, ITAGAKI met en évidence une variation dans le temps du coefficient de self diffusion de monocristaux de glace. L'énergie d'activation associée passe de 1,6 eV à 0,67 eV entre 1 et 7 jours.

Quelles que soient les propriétés de la glace considérées il semble donc qu'une évolution de certaines d'entre elles se manifeste au cours du temps.

4 . INFLUENCE DES PARAMETRES EXTERIEURS SUR LA CINETIQUE D'EVOLUTION .

En analysant l'influence de différents paramétres, déterminés expérimentalement, sur la cinétique d'évolution des propriétés diélectriques , nous pouvons espérer être en mesure de dégager une interprétation d'ensemble des phénomènes observés.

a) Influence de l'épaisseur e .

La vitesse d'évolution est une fonction décroissante de l'épaisseur, c'est-à-dire qu'elle diminue si e augmente. A la limite même, donc pour des épaisseurs de l'ordre de 3 mm et à notre échelle des temps d'observation, nous ne mettons pratiquement plus en évidence de variation des propriétés diélectriques.

Pour des épaisseurs inférieures ou égales à 1 mm , la cinétique très rapide au début de l'évolution n'est actuellement pas contrôlable au stade de nos connaissances. D'autres paramètres qui nous échappent pour l'instant doivent intervenir. C'est pourquoi nous trouvons, à des instants $t = 0$ sur des échantillons différents mais apparemment préparés dans les mêmes conditions, des log ν_c distincts. Signalons que l'instant $t = 0$ représente l'instant auquel la température de l'échantillon est bien stabilisée et égale à T_{c_o} , une fois la congélation terminée . Deux échantillons distincts peuvent atteindre la même température au bout de laps de temps différents. La différence peut être suffisante pour provoquer des écarts de cinétique ; les propriétés diélectriques évoluent immédiatement après la congélation, même pendant le temps mis par l'échantillon pour passer de sa température après congélation à sa température de conservation T_{c_o}. En particulier, pour les échantillons obtenus par rupture de surfusion, le changement de phase - exothermique - libère une certaine quantité de chaleur qui tend à réchauffer l'échantillon. Par suite de l'inertie thermique de la cellule, la stabilisation en température ne se fait pas exactement de la même façon pour tous les échantillons, ce qui peut influer sur le début de cinétique .

Peu d'auteurs signalent une influence de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques de la glace. OPLATKA et GRANICHER montrent cependant que la longueur L de l'échantillon intervient dans l'expression du temps de relaxation τ_R relatif à la polarisation par charges d'espace. Utilisant la théorie de MAC DONALD , GRANICHER donne une expression de la forme :

$$\tau_R = \frac{\varepsilon_s}{\sigma} \sqrt{\frac{C_o \varepsilon_o}{2 \varepsilon k T}} \cdot e L$$

où C_o est la concentration des porteurs de charges, e la charge élémentaire , σ la conductivité en courant continu, ε_s la permittivité statique .

On pourrait alors penser que l'évolution des propriétés diélectriques de la glace pourrait être due à une modification de la polarisation par charges d'espace au cours du temps (MAC DONALD).

Cette polarisation de la glace mise en évidence expérimentalement d'abord par OPLATKA serait obtenue au moment de la congélation par un effet COSTA RIBEIRO ou WORKMAN REYNOLDS. Une différence de potentiel de contact se développe au niveau du front de congélation au moment du changement

de phase. Cette différence de potentiel attire les charges électriques et le déplacement de l'interface eau-glace les piège dans le solide. Le phénomène n'étant pas réversible, c'est-à-dire que cette différence de potentiel n'étant plus décelable à la fusion au bout de quelque temps, il faut concevoir que cette polarisation par charges d'espace disparaît ou se modifie au cours du temps.

La technique des "thermo-electrets" (MASCARENHAS et ARGUELLO) permet également de démontrer l'existence de cette polarisation par charges d'espace et l'influence qu'elle subit de la part de l'épaisseur de l'échantillon. Un "thermo-electret" est préparé de la façon suivante : un champ électrique est appliqué à l'échantillon de glace vers -10°C. Celui-ci est alors refroidi brusquement à très basse température pour que la polarisation soit "gelée". Puis on supprime le champ statique et on réchauffe la glace. Un courant de dépolarisation est mesuré en fonction de la température. L'influence de l'épaisseur sur la charge Q obtenue, montre que l'on n'a pas affaire à un effet d'orientation des dipôles mais à la formation d'une charge d'espace liée aux impuretés ioniques ou aux défauts de réseau propres à la glace.

Bien que OPLATKA ait montré que des formules du type Debye pouvaient rendre compte macroscopiquement de la polarisation de la glace par charges d'espace, l'hypothèse suivant laquelle l'évolution de cette polarisation expliquerait le phénomène d'évolution des propriétés diélectriques que nous observons ne peut être retenue.

En effet, la modification de la charge d'espace se fait sur des échelles de temps plus courtes que nos temps d'évolution de la glace. Ensuite, le domaine de fréquences où cette polarisation est détectable est plus faible que celui où nous observons l'absorption dipolaire Debye. Enfin, même avec une eau très pure, désionisée et dégazée le phénomène d'évolution existe toujours.

Cependant, ainsi que nous l'avons déjà signalé, la polarisation par charges d'espace a sans doute une influence certaine sur la conductivité résiduelle observée immédiatement après la congélation. Elle se superpose au mécanisme que nous avons déjà évoqué. Elle se forme lorsqu'un front de congélation peut se développer : taux de surfusion faible, épaisseur suffisante, présence d'impuretés. Il est remarquable en effet qu'elle n'apparaisse pas ou pratiquement pas pour des épaisseurs inférieures ou égales à 0,5 mm.

b) Influence de l'état de surface φ.

Sans pouvoir préciser exactement le paramètre qui intervient, il faut remarquer que la nature physique mais non chimique de l'électrode en contact avec la glace influence la cinétique d'évolution. L'état de surface de l'électrode doit surement jouer un très grand rôle.

Il est un fait certain que les propriétés de surface de l'échantillon de glace doivent influer sur les propriétés de volume. N'oublions pas qu'avec nos techniques expérimentales nous déterminons les paramètres diélectriques relatifs à l'ensemble surface plus volume.

En particulier, BULLEMER , RIEHL et ENGELHART , CAMP et Al. , RUEPP et KAB ont montré que les valeurs de la conductivité de volume étaient affectées par la conductivité de surface. On expliquerait ainsi les écarts observés entre les déterminations de BRADLEY , HEINMETS et BLUM , EIGEN et de MAEYER , JACCARD , ... L'énergie d'activation de conductivité de surface (0,85 eV) est beaucoup plus élevée que celle de volume (0,37 eV). Afin d'éliminer cette conductivité de surface parasite, les auteurs emploient une technique expérimentale basée sur l'utilisation d'un anneau de garde, et travaille sous atmosphère inerte. L'énergie d'activation de conductivité de surface est alors indépendante du type d'électrode utilisée, et n'est fonction que de la pureté de la surface. Si des précautions ne sont pas prises des énergies de l'ordre de 1,3 eV peuvent être obtenues. Enfin cette conductivité de surface surtout sensible dans l'intervalle de température (0°C , -20°C) , devient de plus en plus faible au fur et à mesure que la température décroît et devient négligeable au dessous de -20°C .

Ces résultats sont interprétés par l'existence d'une couche superficielle dont l'épaisseur serait de plusieurs Angströms . Sa structure ne serait plus celle de la glace mais se rapprocherait de celle de l'eau. JELLINEK , WEYL, NAKAYA et MATSUMOTO démontrent l'existence d'une telle couche à l'aide de mesures électriques, de viscosité, mécaniques et de considérations thermodynamiques. Son épaisseur décroît au fur et à mesure que la température diminue. Les impuretés présentes au voisinage de la surface en abaissant le point de fusion, augmentent évidemment l'épaisseur de cette couche. Son influence sur la conductivité de volume proviendrait d'après FLETCHER du fait que sa concentration en porteurs de charges serait plus importante que celle du volume restant.

CAMP utilise cette hypothèse pour expliquer que la conductivité de surface de son échantillon augmente au cours du temps par diffusion de porteurs du volume vers la surface.

On peut alors se demander si l'existence de cette pellicule ressemblant à de l'eau peut être le facteur essentiel déterminant l'évolution des propriétés diélectriques de nos échantillons de glace.

La présence de couches diélectriques d'épaisseurs différentes et de conductivités différentes amène tout de suite à penser à une absorption du type MAXWELL-WAGNER. Le temps de relaxation associé à cet effet étant (DANIEL VERA)

$$\tau_M = \frac{\varepsilon_1 d_1 + \varepsilon_2 d_2}{\chi_1 d_2 + \chi_2 d_1} \cdot \frac{\varepsilon}{4\pi}$$

d_1 est l'épaisseur de la couche de conductivité χ_1 et permittivité ε_1

d_2 est l'épaisseur de la couche de conductivité χ_2 et permittivité ε_2

ε est la permittivité de l'ensemble.

Si on suppose par exemple que χ_1 est la conductivité de la couche semblable à l'eau, d'épaisseur d_1, une augmentation de χ_1 entraîne une diminution du temps de relaxation τ, donc une augmentation de la fréquence d'absorption ν_c.

Cette hypothèse ne peut cependant pas être retenue pour expliquer nos phénomènes car nous avons vu qu'en dessous de -20°C la couche d'eau doit disparaître ; or nous observons une évolution des propriétés diélectriques pour des températures inférieures à -20°C. De plus, le domaine de fréquences où l'effet Maxwell-Wagner se fait sentir correspond, entre 0°C et -20°C, à des fréquences très inférieures à celles qui appartiennent à notre domaine d'absorption (comme pour les émulsions).

Par suite du contact entre l'électrode et la glace, on peut évidemment penser à une polarisation des électrodes évoluant au cours du temps. WÖRZ et COLE ont montré que pour des systèmes possédant comme l'eau ou la glace une conductivité ionique, les ions au voisinage des surfaces peuvent migrer vers les électrodes, produisant des concentrations de charges localisées. Celles-ci forment des dipôles répondant aux impulsions du champ appliqué et créent une permittivité parasite pouvant influer sur les valeurs réelles cherchées. Les auteurs fournissent une méthode expérimentale pour pallier à cet inconvénient. JOHNSON et COLE déterminent dans le cas de l'acide formique des formules de corrections semi théoriques à appliquer à la permittivité ε' :

$$\varepsilon'_{\text{apparent}} = \varepsilon' + \frac{G^2}{\omega^2 C_o (Cel)_o}$$

où G est le facteur de conductance, C_o la capacité de la cellule à vide, $(Cel)_o$ l'impédance de l'électrode supposée en série avec le diélectrique de permittivité ε'.

Cependant cette hypothèse ne rend pas compte non plus de nos phénomènes, car, si aux basses températures, le domaine de fréquences de la polarisation d'électrode peut être supérieur à celui de la relaxation dipolaire, entre 0°C et -30°C il est suffisamment bas pour ne pas intervenir sur la détermination du temps de relaxation. Une méthode simple pour supprimer la polarisation d'électrode consiste à placer un isolant entre la glace et l'électrode (DANSAS et SIXOU) ou à disperser l'eau dans un support inerte avant de la mettre dans une cellule de mesure. Mais dans ce dernier cas encore, EVRARD a montré que les propriétés diélectriques de la glace dispersée évoluent au cours du temps.

c) Influence du taux de surfusion θ .

La glace évolue d'autant plus vite que le taux de surfusion avec lequel elle a été obtenue est plus important. Les échantillons de glace obtenus par rupture de surfusion vers -10°C ont leurs propriétés diélectriques qui se modifient plus rapidement que celles de la glace macroscopique congelée vers -5°C . Cette dernière, à son tour, évolue plus vite que la glace obtenue à 0°C - ε . Un monocristal "parfait" de glace réversible ne devrait pas évoluer .

Remarquons, comme nous l'avons déjà fait à propos de l'influence de l'épaisseur, que toute la glace contenue dans la cellule n'est peut être pas obtenue de façon irréversible . Le gradient de température étant dirigé de l'électrode vers l'intérieur de l'échantillon, la rupture de la surfusion se produit d'abord au voisinage de la surface métallique. La congélation se propage ensuite vers l'intérieur de la cellule. Au moment de la congélation, la chaleur brusquement dégagée réchauffe l'ensemble de l'échantillon et une partie de la glace peut être obtenue dans des conditions plus proches de la réversibilité. C'est pourquoi sur les grosses épaisseurs on n'a pas ou peu d'évolution par rapport aux très faibles épaisseurs; la proportion de glace obtenue avec un faible degré de surfusion est beaucoup plus importante que celle obtenue avec un taux de surfusion élevé.

La glace polycristalline formée par voie irréversible possède sans aucun doute une structure rappelant celle de l'eau surfondue dont elle est issue. En particulier des molécules d'eau libres ou plus ou moins liées au réseau, doivent exister à l'intérieur de l'échantillon. De plus, le changement de phase se faisant brutalement, des tensions locales internes énormes apparaissent au moment de la solidification. On s'est posé la question de savoir si des tensions internes pouvaient expliquer la présence d'eau liquide ou de glace de structures différentes au sein de l'échantillon (cf. diagramme de BRIDGMAN) . Il ne semble pas que cette hypothèse puisse être retenue .

CHAN , WHALLEY , DAVIDSON et WILSON ont fait une étude détaillée des propriétés diélectriques de la glace en fonction de la pression. Ils montrent en particulier que la permittivité statique ε_s et le temps de relaxation τ augmentent lorsque la pression croît .

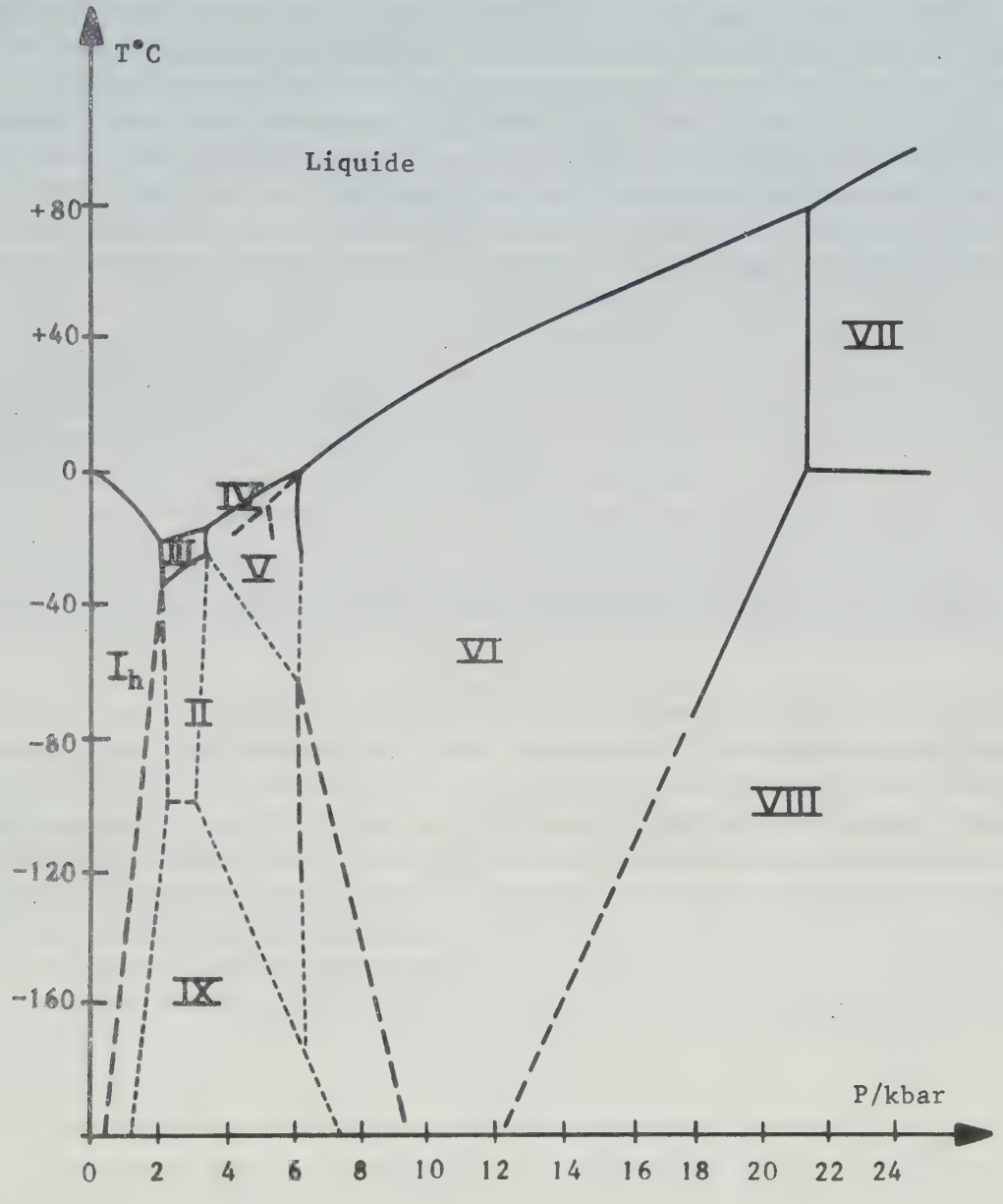
Les tensions locales et les molécules d'eau libres ou liées, peuvent entraîner une modification des paramètres de la relaxation de l'ensemble de l'échantillon .

L'équipe de FREYMANN observe des énergies d'activation comprises entre celles de la glace et de l'eau liquide dans le cas d'eau absorbée ou liée à des corps étrangers .

EVRARD relie son évolution des propriétés diélectriques à une diffusion suivie d'une réorganisation des défauts de réseau au sein du solide. Cette évolution se traduit par un accroissement de l'état de désordre local et met en jeu un

spectre quantifié de valeurs énergétiques .

DIAGRAMME DE BRIDGMAN POUR LA GLACE (D'APRES WHALLEY)



d) Influence de la température de conservation T_{c_o}.

D'une façon générale, comme pour les émulsions, plus la température de conservation est basse plus l'évolution se trouve ralentie. Un séjour à la température de l'azote liquide "gèle" l'évolution ultérieure des émulsions de glace Quelle que soit l'hypothèse envisagée, diffusion, transformation ordre-désordre ou changement de phase, elle est en parfait accord avec ce résultat expérimental fondamental. Remarquons cependant que la température de conservation de -3°C est une température voisine d'une température critique à partir de laquelle des phénomènes de préfusion,qui commencent dès -10°C, ne sont plus suivis de réarrangement à notre échelle des temps d'observation. Pour terminer, la différence d'allure en fin d'évolution des diagrammes cinétiques $U = f(\log t)$ et $\log \nu_c = f(\log t)$ provient certainement des différences de méthodes expérimentales, l'une à température fixe, l'autre avec balayage en température.

e) Nature de l'eau utilisée n :

Quels que soient le degré de pureté et la nature de l'eau utilisée, l'évolution des propriétés diélectriques se manifeste pour les faibles épaisseurs.

Certaines remarques peuvent être formulées après examen de nos résultats expérimentaux. En premier lieu le dégazage influe sur la formation du diagramme de Cole immédiatement après la congélation. Nous avons vu à cet effet que la présence de gaz occlus dans la glace peut entraîner l'apparition de molécules libres au sein du réseau ou bien une polarisation par charges d'espace qui influe sur la formation du diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$. (E. CARTE a montré que les bulles d'air occluses dans la glace se déplacent au cours du temps). Ensuite, toute impureté au sein du réseau peut créer des défauts ou des dislocations qui peuvent modifier les paramètres diélectriques et accélérer ou ralentir l'évolution de la relaxation.

Enfin la première énergie d'activation obtenue après congélation semble fonction de ce degré de pureté. Ce résultat rejoint celui donné par HEINMETS : l'énergie d'activation de conductivité du mélange glace - glycérol + HCl augmente de 0,22 eV à 0,65 eV lorsque le pourcentage de glycérol passe de 0 à 8%.

f) Influence de la concentration en sel N/X.

De nombreux travaux ont été effectués sur la glace dopée de corps étrangers. Les premiers, de ZAROMB , BRILL et STEINEMANN ont montré une influence certaine de la concentration en NH_4F et HF sur l'énergie d'activation de relaxation et de conductivité, le temps de relaxation τ , la permittivité statique ε_s et la conductivité χ . Les auteurs ont cherché à doper la glace avec un ion susceptible de s'incorporer au réseau à la place d'un atome d'oxygène. Le rayon de l'atome d'oxygène étant de 0,65 Å, ils ont utilisé des atomes de rayon plus petit en particulier le fluor F et l'azote N . YOUNG et KELLY effectuent le même genre d'expériences en dopant la glace avec de l'acide chlorhydrique HCl ; ils déduisent de leurs résultats expérimentaux, et de ceux de LEVI et ARIAS que malgré des distortions du réseau tous les halogénures peuvent se substituer à l'oxygène dans la glace dans une certaine limite de concentration. DENGEL, RIEHL et SCHLEIPPMANN n'ont pas observé d'influence du dopage par NH_4F sur le temps de relaxation de la glace ; affirmation contredite par LEVI et LUBART qui prétendent qu'une descente en température fournit une énergie d'activation différente pour la glace pure et la glace dopée par NH_4F ou NH_4OH. KELLY et SALOMON enfin, introduisant $NaOH$ dans la glace, montrent que le sodium Na^+ est placé en position interstitielle, relié à un ion OH^- , mais qu'une distortion du réseau apparaît alors. Signalons que tous ces auteurs ne se sont pas toujours souciés de savoir si la température de conservation de leur échantillon était supérieure ou inférieure à la température eutectique du binaire utilisé. Cela peut avoir beaucoup d'importance pour les interprétations données.

Aucun de ces auteurs, cependant, ne signale d'évolution des propriétés diélectriques. Les seuls à avoir décelé un effet du temps sont CHAI et VOGELHUT qui constatent une modification, sur quelques jours, de la conductivité de la glace dopée de HF et NH_3. Ils l'attribuent à une polarisation par charges d'espace au niveau de l'électrode, qui apparaît au cours du temps et vient ainsi perturber leurs résultats. L'énergie d'activation qu'ils déterminent est fonction de la concentration en sel.

Nous avons donc tenté de déterminer l'influence de la concentration en sel non pas sur les paramètres de la relaxation pure (travail entrepris par C. BONED) mais sur le phénomène même de l'évolution.

Nous constatons que pour une concentration critique $(N/X)_c$, (N/X concentration de la solution) fonction de la température T_{co}, le processus d'évolution se trouve accéléré. Le fait que la fréquence d'absorption soit différente pour la glace dopée et la glace pure montre que des défauts de réseau (dont on ne précise pas la nature pour l'instant) sont produits dans la glace et perturbe ses paramètres diélectriques.

Si l'on admet, pour expliquer l'évolution, la diffusion de ces défauts au sein du réseau de la glace, en examinant les courbes XXVII , XXVIII et XXIX, on peut comprendre l'existence d'une concentration critique $(N/X)_c$ et sa dépendance avec la température T_{c_o}. La concentration critique correspond en

effet à la concentration pour laquelle la diffusion des défauts de réseau aura l'effet le plus sensible sur la variation des propriétés diélectriques. D'autres paramètres, notamment au moment de la congélation, doivent influer également sur la cinétique d'évolution et l'existence de cette concentration critique. Tout le sel de la solution n'est pas incorporé au réseau de la glace, une partie est rejetée vers l'extérieur. La question est de savoir dans quelle proportion. Une étude détaillée du transfert ionique sur le front de congélation en fonction de la nature des ions, de la concentration et de la vitesse de refroidissement a été faite par GROSS . Le sujet reste très controversé. Cependant l'évolution étant une fonction décroissante de la température, si l'on admet une diffusion de défauts de réseau, il est logique que la concentration critique augmente lorsque la température diminue. Les mesures expérimentales effectuées sont à compléter, en particulier on peut penser arriver à une concentration critique limite lorsque la température décroît.

5 . PERMITTIVITE STATIQUE ε_s

En général, la permittivité statique ε_s décroît au cours du temps .

On conçoit aisément que la permittivité statique, obtenue par extrapolation à l'aide du diagramme de Cole, diminue lorsque celui-ci est en train de se former , la conductivité résiduelle (faussant les résultats) diminuant .

Une fois le diagramme formé, le fait que la permittivité statique diminue, même légèrement, conduit à penser que les défauts envisagés dans le paragraphe précédent pour expliquer le mécanisme d'évolution ne sont pas des défauts ioniques ou polaires. Leur augmentation et diffusion aurait pour conséquence d'augmenter la valeur de ε_s . (Cependant le dopage de la glace par NH_4Cl n'influe pratiquement pas sur ε_s dans la gamme de concentration utilisée).

L'épaisseur, le taux de surfusion n'ont aucune influence sur la valeur de ε_s qui est par contre une fonction décroissante de la température. Des mesures effectuées par WÖRZ et COLE leur permettent de donner une formule empirique :

$$\varepsilon_s \infty \frac{20715}{T - 38}$$

Nos propres résultats et ceux obtenus au laboratoire semblent prouver que l'on peut représenter ε_s en fonction de la température par une relation du même type .

Les théories générales de KIRWOOD , KROLICH et COLE fournissent une relation de la forme :

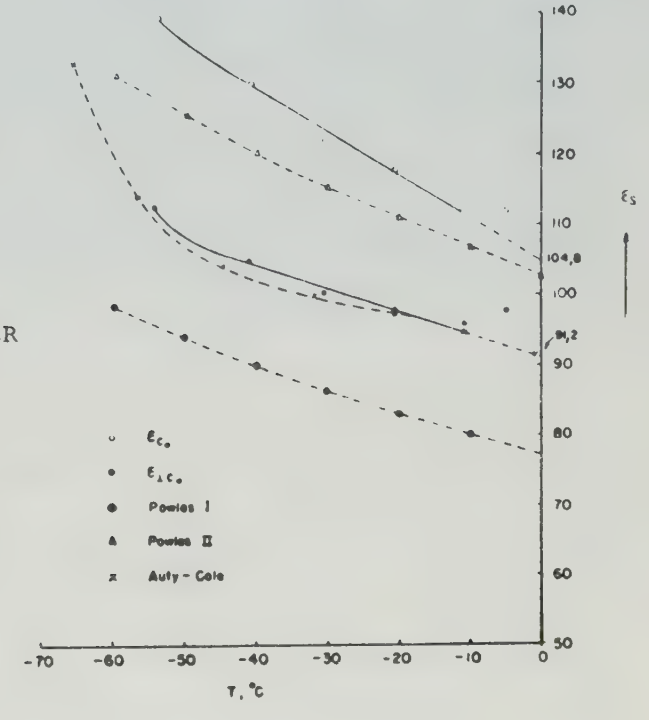
$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \frac{B}{kT}$$

où B est une constante dépendant du diélectrique considéré.

POWLES, appliquant les théories précédentes au modèle statique de PAULING, fournit une courbe théorique qui se rapproche assez bien des résultats expérimentaux cités précédemment.

$\varepsilon_s = f(T)$

d'après F. HUMBEL, F. JONA et P. SCHERRER



6 DEUXIEME RELAXATION.

Nous avons vu qu'au cours du temps, un deuxième mécanisme de relaxation prend naissance et se développe au détriment du premier, sans que deux relaxations distinctes soient toutefois présentes au sein de l'échantillon de glace. L'énergie d'activation correspondant à ce nouveau mécanisme est inférieure ou égale à 0,22 eV.

Avec la méthode des mesures relatives, certains points se trouvent placés entre les deux droites d'absorption. Ils s'alignent le plus souvent pour donner une énergie d'activation généralement faible, de l'ordre de 0,18 eV ou 0,16 eV.

Avec les mesures absolues, nous n'avons jamais mis en évidence - sauf avec une électrode striée en acier inoxydable - l'établissement complet de la deuxième relaxation. Nous ne décelons que des discontinuités de pente du diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$, à certaines températures T_R, ou bien nous ne détectons que la deuxième relaxation. Les discontinuités obtenues correspondent fort bien à celles des mesures relatives se rapportant à l'établissement de la deuxième relaxation. Mais ne pouvant descendre suffisamment bas en température et arrêtant peut être nos mesures trop tôt, il est possible que nous n'ayons pu voir l'établissement complet du deuxième mécanisme d'absorption.

On trouve dans la littérature des discontinuités de pente de ce genre. MURPHY le premier donne deux énergies d'activation de 0,50 eV et 0,22 eV déterminées par deux droites du diagramme $\log \chi = f(1/T)$. Il interprète ce résultat en admettant l'existence de différents domaines de conductivité locale au sein de la glace ; ils sont distincts suivant la température de l'échantillon et sont liés à l'existence de "surfaces internes" constituées par des molécules d'eau plus ou moins liées. AUTY et COLE ainsi que WÖRZ trouvent dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$ une discontinuité à -40°C ; l'énergie d'activation de relaxation passe de 0,58 eV à 0,40 eV. Ils expliquent ce résultat par la formation de fissures remplies d'air au sein du réseau de la glace par suite du refroidissement et des contraintes qu'il apporte. Cette interprétation ne peut s'adapter à notre phénomène ; l'apparition de fissures réduit considérablement la valeur de la permittivité statique, alors que nous observons toujours une augmentation de ε_s lorsque T décroît. RUEPP et KASS, dans le diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$, à -41°C, constatent que l'énergie d'activation passe de 0,62 eV à 0,42 eV. Enfin CAMP et Al, utilisant le diagramme $\log \chi = f(1/T)$, fournissent une courbe (pour la conductivité mesurée en courant alternatif) qui a une allure ressemblant de très près à celles que nous obtenons dans le diagramme $\log \nu_c$ $f(1/T_c)$ des mesures relatives. L'allure de leur diagramme serait due d'après eux à la présence d'impuretés.

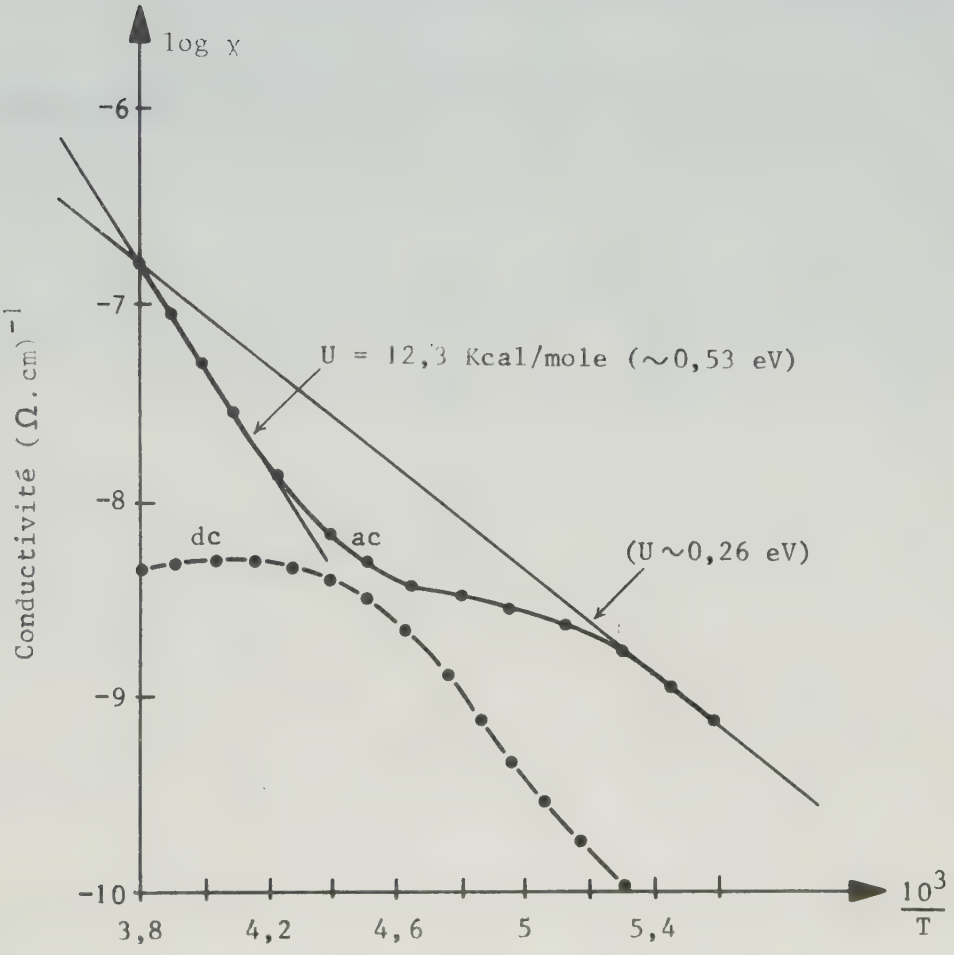
Le problème de l'interprétation de cette deuxième relaxation, apparaissant aussi sur les émulsions, reste entier.

$\log \chi = f(\frac{1}{T})$ d'après CAMP et Al.

Glace polycristalline obtenue à partir d'eau très pure

dc : mesures en courant continu

ac : mesures en courant alternatif



7 . INTERPRETATION D'ENSEMBLE.

L'évolution des propriétés diélectriques de nos échantillons reflète sans aucun doute une modification de la structure moléculaire au cours du temps. Avant de formuler des hypothèses à ce sujet, examinons les modèles proposés par différents auteurs en vue d'expliquer les propriétés diélectriques de la glace.

a) Données de la littérature.

La forte constante diélectrique de la glace a longtemps intrigué les chercheurs. SMYTH et POWLES les premiers, à partir du modèle statistique de PAULING, ont donné des modèles rendant assez bien compte des résultats expérimentaux.

BJERRUM en 1952 , à partir de calculs sur les intéractions entre molécules, affirme que la glace doit nécessairement posséder des défauts de réseau pour avoir une constante diélectrique aussi élevée. Les règles de BERNAL et FOWLER affirment que sur une liaison hydrogène un proton et un seul peut se trouver. BJERRUM postule que ces règles sont violées et que des défauts constitués par des liaisons hydrogènes doublement occupées (défaut D) ou des liaisons vides (défaut L) , obtenus par rotation de la molécule d'eau , existent au sein de la glace. Ils expliquent l'absorption dipolaire de la glace alors que les défauts ioniques OH^- et OH_3^+ rendent compte de la conductivité.

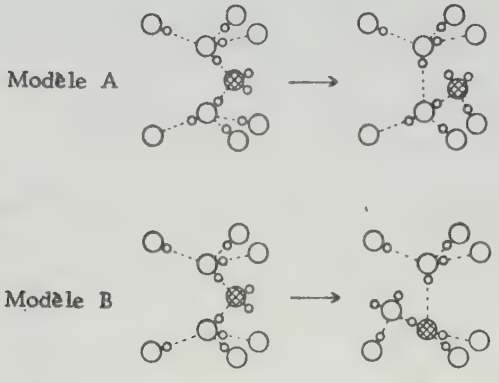
défaut D

défaut L

GRANICHER, STEINEMANN et JACCARD tentent de justifier expérimentalement l'existence de ces défauts et montrent théoriquement, à partir du modèle du double puit de potentiel de FRÖHLICH et de la loi d'action de masse, que la permittivité de la glace calculée à partir de ces hypothèses obéit aux formules de dispersion de DEBYE. Ils essayent en particulier d'expliquer les énergies d'activation rencontrées comme des énergies de création, de rotation ou de translation des défauts de la glace. JACCARD donne une interprétation très cohérente du mécanisme de conductivité en courant continu. Celui-ci s'obtient par une translation du proton le long d'une liaison hydrogène, suivie d'une rotation de la molécule d'eau. La liaison utilisée est bloquée, elle peut être régénérée par rotation d'une molécule (voir dessins).Le déplacement des protons se fait donc à l'aide des défauts ioniques et des défauts de BJERRUM .

Se référant aux travaux précédents de nombreux chercheurs ont proposé différents modèles issus de ceux que nous venons de citer .

Afin d'expliquer le mécanisme de self diffusion HAAS postule l'existence de défauts constitués par des molécules d'eau en positions interstitielles se déplacant dans le réseau :



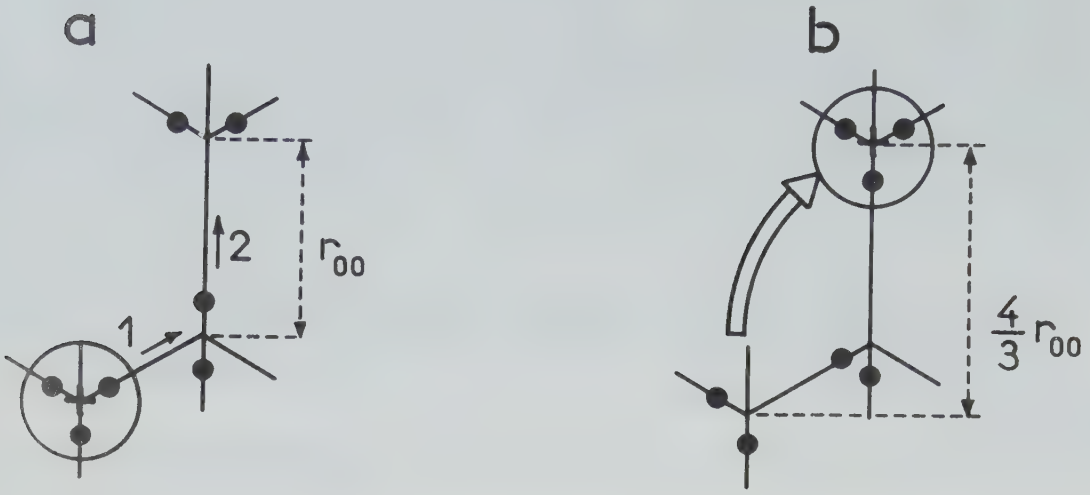
(d'après HAAS)

Le groupe de recherches de MUNICH utilise ce modèle pour expliquer leurs résultats sur la diffusion du Tritium et de l'oxygène O^{17} dans la glace.

Pour rendre compte du même phénomène ONSAGER et RUNNELS imaginent un manque de molécule.

Ces défauts sont en intéraction ou peuvent se combiner avec des défauts de BJERRUM et influent sur la dispersion de la glace .

D'après C. JACCARD



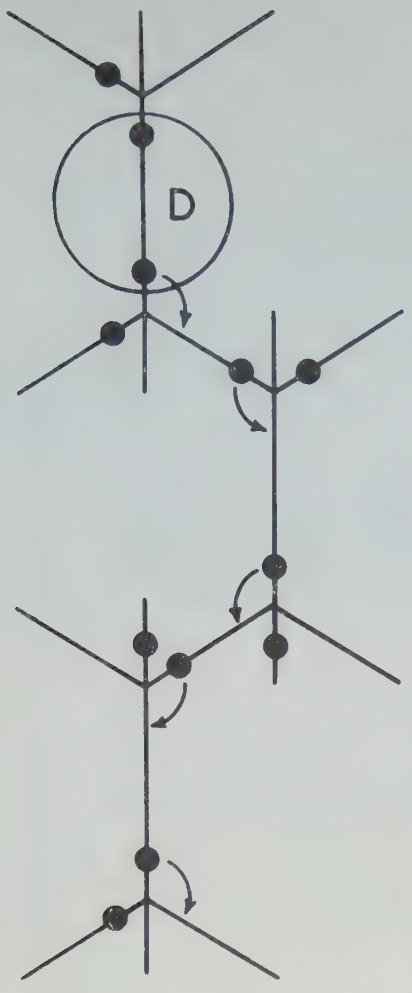
a) Déplacement d'un ion positif (H_3O^+) ayant lieu par le déplacement du proton selon les flèches 1 et 2 .

b) Le résultat est une translation de l'état ionique sur une distance de $\frac{4}{3} r_{oo}$ le long de l'axe C .

a) Déplacement d'un défaut de valence positif (Défaut D) , ayant lieu par le déplacement du proton selon les flèches 1 et 2 .

b) Le résultat est une translation du défaut de valence sur une distance de $\frac{4}{3} r_{oo}$ le long de l'axe C .

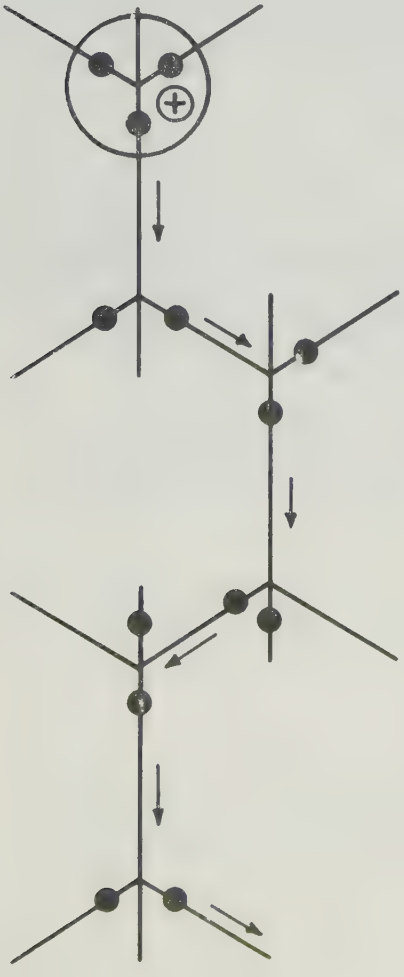
D'après C. JACCARD



Blocage d'une chaîne parallèle à l'axe optique C par un défaut D . Tandis que les protons se déplacent suivant les flèches, le défaut D se dirige vers le bas. La chaîne est alors fermée pour le déplacement d'un autre défaut D vers le bas.

Même raisonnement avec un défaut L .

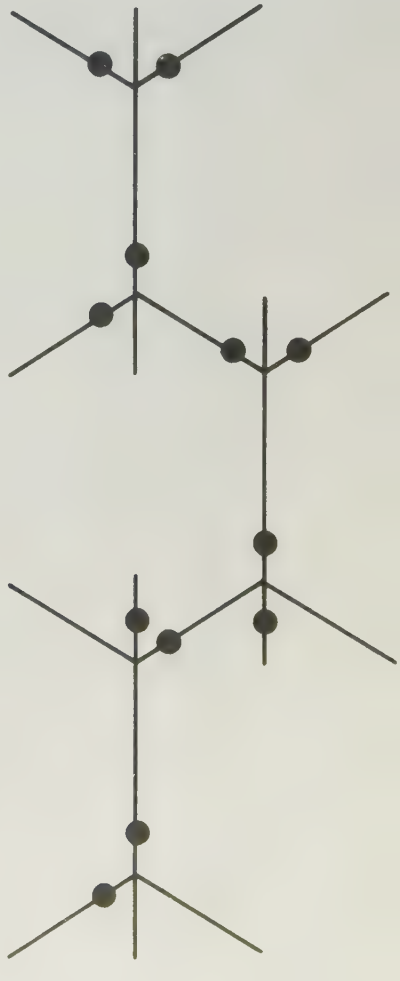
Seul déplacement possible un défaut L vers le bas ($\Longrightarrow$ D vers le haut).



Réactivation d'une chaîne bloquée par un ion $> o$. Le déplacement du proton entraîne la translation de l'ion vers le bas, et ceci ramène la chaîne dans son état original.

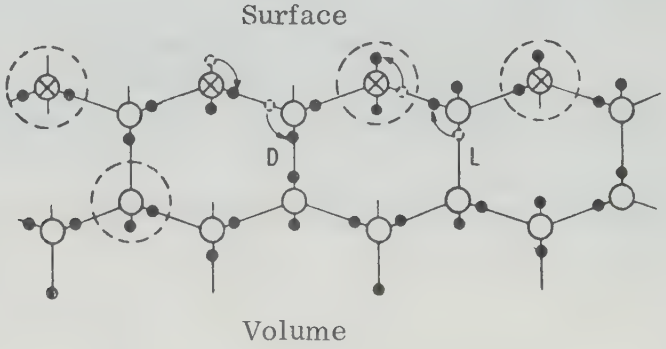
Même raisonnement avec un ion $< o$.

Seul déplacement possible un ion $< o$ vers le bas $\Longrightarrow > o$ vers le haut



D'après ONSAGER et RUNNELS

Les défauts de BJERRUM peuvent prendre naissance d'après GLEN au niveau des dislocations existant et se déplacant dans le réseau de glace. Ces dernières ont leur source surtout près des surfaces (MUGURUMA). Mais ils peuvent également d'après SEIDENSTICKER et LONGINI naître au niveau des interfaces :



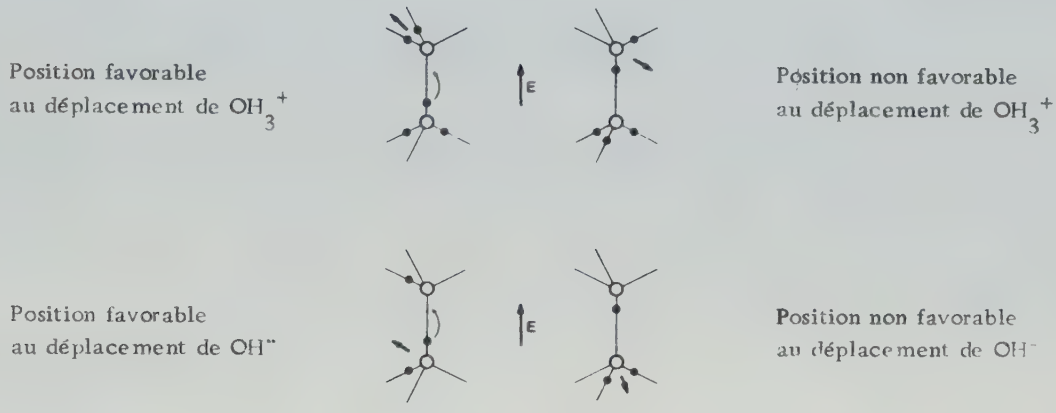
D'après SEIDENSTICKER et LONGINI

CHAN, DAVIDSON et WHALLEY tentent de justifier l'hypothèse des défauts de BJERRUM, par le calcul du volume d'activation ΔV propre aux défauts, à partir de données expérimentales. Ils le trouvent positif conformément à la théorie et au modèle. Ils rejettent alors l'hypothèse de FRANCK qui avait imaginé que la relaxation de la glace pouvait s'expliquer par une recombinaison cinétique permanente d'inclusions d'eau liquide congelant et de molécules de glace fondant. Dans ce cas le volume d'activation serait négatif puisque la densité de la glace est inférieure à celle de l'eau.

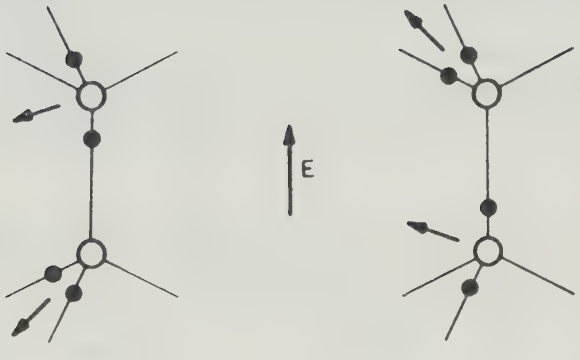
Cette idée de recombinaison cinétique permanente a été aussi utilisée avec succés sur les défauts L, D, OH^- et OH_3^+ par ONSAGER et DUPUIS.

De nombreuses critiques ont été faites aux calculs de BJERRUM notamment par RUNDLE, PITZER et POLISSAR qui prétendent que celui-ci n'a pas tenu compte de toutes les intéractions électriques ce qui rend contestable son modèle.

KAHANE propose un modèle pour expliquer la conductivité en courant continu qui ne tient absolument pas compte des défauts L et D. Il postule uniquement l'existence des défauts ioniques OH^- et OH_3^+ et l'idée de sites favorables ou non favorables au déplacement des protons. Un site non favorable peut être régénéré en site favorable par un changement de direction du moment dipolaire local.



D'après KAHANE



Régénération d'une position favorable à partir d'une position non favorable, par un changement de direction du moment dipolaire local.

D'après KAHANE

Le mécanisme de rotation de la molécule devient pour KAHANE un phénomène coopératif, relié à des défauts ponctuels, à des dislocations, à des agrégats ou à des joints de grains.

Les deux énergies d'activation trouvées expérimentalement dans deux domaines distincts de température (0,38 eV entre -20°C et -70°C et 0,60 eV entre -70°C et -100°C) sont des conséquences d'une structure ordonnée ou désordonnée de la glace.

Ce modèle concorde bien avec nos idées personnelles.

Enfin, remarquons que la critique de la théorie de FRANK par CHAN et Al. ne paraît pas justifiée. Ces derniers pensent à de véritables gouttes de liquide en équilibre instable au sein du réseau de la glace, alors qu'il nous semble que FRANK pensait uniquement à quelques molécules d'eau oscillantes, se dissociant et se recombinant aussitôt au réseau.

b) Mécanisme d'évolution.

La complexité des phénomènes que nous avons mis en évidence est telle qu'il apparaît très difficile, pour l'instant, d'en donner une explication même qualitative.

On peut, toutefois, dégager un certain nombre de résultats fondamentaux sur lesquels doit nécessairement s'appuyer toute interprétation théorique :

1°) L'évolution des propriétés diélectriques de la glace présente, dans tous les cas, un caractère irréversible : en effet, elle correspond toujours à une diminution de l'énergie d'activation de relaxation.

En outre, la "droite d'absorption" qui caractérise à chaque instant les propriétés diélectriques supposées "figées" d'un échantillon en fonction de la température passe par un point fixe dont l'abcisse correspond à une température de 0°C (à $\pm$ 2°C près). Autrement dit, à la température de fusion de la glace (qui est aussi la température normale de congélation de l'eau), la fréquence correspondant au maximum d'absorption est indépendante de la valeur de l'énergie d'activation de relaxation de l'échantillon.

2°) L'évolution n'est décelable, à notre échelle de temps d'observation, que si l'épaisseur de l'échantillon - c'est-à-dire le rapport volume/surface - ne dépasse pas une certaine valeur. L'évolution est alors d'autant plus rapide que l'épaisseur de l'échantillon est plus faible.

3°) Pour des échantillons de même épaisseur, il semble que l'évolution des propriétés diélectriques soit d'autant plus rapide que la glace a été obtenue avec un degré de surfusion plus élevé.

Il ne semble pas toutefois qu'un certain degré d'irréversibilité soit nécessaire pour que l'on puisse constater une évolution. On observe, en effet, cette dernière pour des échantillons de glace formés à $(0 - \varepsilon)$°C.

4°) La valeur la plus élevée de l'énergie d'activation de relaxation U, mesurable lorsque la conductivité d'ensemble d'un échantillon a disparu, est généralement plus grande pour des échantillons de faible épaisseur qui subissent une évolution (elle peut atteindre, par exemple, 0,80 eV) que pour des échantillons plus épais qui ne subissent pas d'évolution à notre échelle de temps d'observation (pour lesquels $U \leq 0,58$ eV).

La plus faible valeur trouvée pour U, lorsque l'évolution paraît terminée, est de l'ordre de 0,16 eV.

5°) L'étude cinétique de l'évolution ne permet pas de mettre en évidence des paliers de l'énergie d'activation correspondant aux valeurs de la suite quantifiée déterminée par G. EVRARD, ce qui différencie le comportement des échantillons de glace macroscopique de celui des dispersions de cristaux de quelques microns-cubes de volume au sein d'un support huileux.

6°) Il semble que le dégazage des échantillons, de même que leur dopage par certains ions, accélère l'évolution.

On est conduit à penser que les couches superficielles doivent jouer un rôle fondamental dans l'évolution des propriétés diélectriques des échantillons. La structure de ces couches se rapprocherait plus ou moins de celle d'une eau figée. Ces couches constitueraient donc des régions de défauts de réseau susceptibles de diffuser vers l'intérieur des échantillons et de s'y réorganiser, entraînant de ce fait une diminution de l'énergie d'activation de relaxation. Suivant l'épaisseur d'un échantillon, ou plus précisément, du rapport volume/surface qui le caractérise, l'effet des couches superficielles serait plus ou moins marqué et conditionnerait non seulement la valeur initiale de l'énergie d'activation trouvée lorsque la conductivité d'ensemble de l'échantillon a disparu, mais également la cinétique de l'évolution. La différence de comportement entre les dispersions de certains cristaux de glace et la glace macroscopique (évolution quantifiée ou non de l'énergie d'activation de relaxation) doit sans doute être cherchée dans les circonstances mêmes qui président à la congélation, très différentes suivant que l'on a affaire à

des volumes d'eau surfondue de quelques microns-cubes et de quelques centimètres-cubes.

Cette tentative d'explication est certes très incomplète mais il ne semble guère possible de la justifier ou de la développer sans avoir réuni des informations complémentaires. En fait, elle a surtout pour objet de suggérer de nouvelles expériences qui devraient conduire à une meilleure connaissance des phénomènes. C'est seulement à ce titre qu'il nous a paru utile de la rapporter.

c) Equations cinétiques.

Le mécanisme qualitatif que nous venons d'exposer peut s'interpréter quantitativement par la théorie du complexe activé d'EYRING. Le temps de relaxation microscopique τ' est alors de la forme :

$$\tau' = \frac{h}{kT} e^{-\frac{\Delta S}{R}} e^{\frac{\Delta H}{RT}} = \frac{h}{kT} e^{+\frac{\Delta G}{RT}}$$

h est la constante de PLANK , k celle de BOLTZMANN , T la température absolue, ΔG la variation d'enthalpie libre attachée au processus de relaxation.

Les théories de DEBYE et de COLE relient le temps de relaxation microscopique τ' au temps de relaxation macroscopique τ suivant les relations :

$$\tau = \frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \tau' \quad \text{ou} \quad \tau = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty} \tau'$$

La théorie de KIRKWOOD-FRÖHLICH nous l'avons vu, exprime la permittivité statique ε_s en fonction de $1/T$

$$\varepsilon_s \quad \varepsilon_\infty + \frac{B}{T}$$

Les coefficients $\frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2}$ et $\frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}$ sont donc des fonctions de la température T.

Par conséquent, le temps de relaxation macroscopique peut s'écrire :

$$\tau = f(T) \cdot e^{+\frac{\Delta G}{RT}}$$

où $f(T)$ est une fonction de la température.

Or la fréquence d'absorption ν_c est telle que :

$$2\pi \nu_c \tau = 1$$

A température fixe T donnée on en déduit :

$$\nu_c \propto e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

On retrouve l'expression de FRÖHLICH à un coefficient près.
Si C représente la concentration à l'instant t en défauts moléculaires, la constante d'équilibre thermodynamique K est telle que à l'instant t :

$$K \propto e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

Or d'après la théorie cinétique d'EYRING, la constante K est proportionnelle à la concentration C :

$$C \propto K$$

d'où $$C \propto e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

soit $$\nu_c \propto C$$

Si C_o représente la concentration en agrégats initiaux et C_f la concentration finale des défauts, la cinétique de dissociation peut être régie par une équation différentielle de la forme (dissociation et recombinaison du 1° ordre) :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_f - C}{\kappa}$$

κ est une constante dépendant du système.

La solution générale de cette équation est :

$$C = C_o + \Delta C \ (1 - e^{-\frac{t}{K}})$$

avec $\Delta C = C_f - C_o$

d'après $\nu_c \propto C$ on en déduit que à température fixe :

$$\nu_c = \nu_{c_o} + \Delta\nu_c \ (1 - e^{-\frac{t}{K}})$$

Cette relation théorique est semblable à celle obtenue expérimentalement :

$$\nu_c = \nu_{c_o} + A_{c\ell} \ (1 - e^{-\frac{t}{K}})$$

$\Delta\nu_c = A_{c\ell} \propto \Delta C = C_f - C_o$ est fonction de C_o et de C_f qui dépendent des cinq paramètres que nous avons cités : e , φ , n , T_{c_o} et θ .

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

CONCLUSION GENERALE

L'étude, aux basses fréquences, des polycristaux de glace obtenus par voie irréversible nous a permis de mettre en évidence une évolution de leurs propriétés diélectriques au cours du temps.

Cette évolution, pour une température de conservation donnée, se traduit par une augmentation de la fréquence du maximum d'absorption et par une diminution du temps de relaxation τ . Parallèlement, l'énergie d'activation de relaxation U décroît depuis une valeur de l'ordre de 0,60 eV jusqu'à 0,16 eV environ.

Dans un diagramme U , $\log A$ les points représentatifs des "droites d'absorption" sont parfaitement alignés. Les droites d'absorption passent donc par un point fixe au cours de l'évolution. Les coordonnées de ce point sont :

$$T_{R_o} = 0°C \pm 2°C$$

$$\log \nu_{R_o} = 3,90 \pm 0,1$$

L'évolution semble présenter un caractère exponentiel. Rapide après la congélation, elle se ralentit au fur et à mesure que le temps passe. La fréquence d'absorption ν_c semble être régie, en fonction du temps, par une équation de la forme :

$$\nu_c = \nu_{c_o} + \Delta\nu_c \left(1 - e^{-\frac{t}{\kappa}}\right)$$

En outre, l'évolution est d'autant plus lente que l'épaisseur e de l'échantillon est plus importante. Pour des épaisseurs supérieures à 3 mm, on ne décèle plus d'évolution à notre échelle des temps d'observation.

La cinétique de l'évolution dépend de l'état de surface des électrodes en contact avec la glace. Elle ne semble pas dépendre par contre de la nature chimique de ces électrodes.

Enfin l'évolution est d'autant plus rapide que la glace a été obtenue avec un degré de surfusion plus élevé. On constate toutefois que pour des échantillons de 3/10 mm d'épaisseur, la glace obtenue avec un très faible degré d'irréversibilité présente toujours des propriétés diélectriques qui évoluent régulièrement au cours du temps, l'énergie d'activation de relaxation diminuant de 0,80 eV à 0,22 eV environ.

Les trois paramètres épaisseur, état de surface, degré de surfusion sont étroitement liés les uns aux autres.

La vitesse de l'évolution est une fonction croissante de la température de conservation T_{c_0}. Au dessus de -10°C, les phénomènes de préfusion qui apparaissent peuvent perturber les résultats.

La rapidité de l'évolution dépend de la nature de l'eau utilisée. Le dégazage et la purification semblent avoir une grande influence. Les résultats obtenus sur la glace lourde D_2O sont dans l'ensemble comparables à ceux qui viennent d'être indiqués pour la glace ordinaire H_2O. Toutefois, la glace lourde D_2O paraît évoluer plus vite que la glace ordinaire H_2O.

La vitesse d'évolution de la glace dopée de NH_4Cl passe par un maximum pour une certaine concentration critique $(N/X)_c$ de la solution. Cette concentration critique augmente lorsque la température de conservation décroît.

L'ensemble de ces résultats peut s'interpréter par l'existence au sein du réseau de la glace de défauts de réseau qui diffuseraient et se réorganiseraient plus ou moins rapidement, suivant la température de conservation de l'échantillon.

La relaxation diélectrique n'est pas toujours décelable immédiatement après la congélation. Elle peut être masquée par une conductivité d'ensemble de l'échantillon due à la présence inévitable d'impuretés au sein de celui-ci. Cette conductivité finit par disparaître plus ou moins complètement, par suite d'une diffusion des impuretés à travers le réseau.

Nos expériences nous ont enfin permis de mettre en évidence différents autres phénomènes qui apparaissent au cours de l'évolution des propriétés diélectriques de la glace. Lorsque l'évolution est suffisamment avancée, une deuxième relaxation se substitue à la première. Ce phénomène se traduit par des discontinuités de pente du diagramme $\log \nu_c = f(1/T_c)$ à certaines températures T_R. Ces discontinuités entraînent une diminution de l'énergie d'activation. Dans certains cas, on constate que la droite relative à la première relaxation s'efface progressivement au profit de celle relative à la deuxième relaxation.

Enfin des "rotations brusques" , discontinuités avec augmentation de l'énergie d'activation, peuvent apparaître aux basses températures (aux environs de -70°C) pour des échantillons de glace franchement irréversible.

Nous achèverons cette conclusion en exprimant le voeu que de nouvelles recherches puissent permettre d'interpréter complètement ces phénomènes dont nous ne faisons qu'entrevoir l'origine pour l'instant, mais qui semblent susceptibles de fournir de précieuses informations sur la structure des solides et le mécanisme de la congélation.

B I B L I O G R A P H I E

B I B L I O G R A P H I E

AUTY R.P. - COLE R.H. Dielectric Properties of Ice and Solid D_2O.
Journal of Chem. Phys. 20 - 8 - 1309 (1952)

BABIN L. Contribution à l'étude de la surfusion des solutions aqueuses.
Thèse de Doctorat d'Etat - BORDEAUX - (1966)

BARBIER A. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace macroscopique obtenue par voie irréversible. D.E.S. - BORDEAUX-PAU - (1968)

BARBIER A. Propriétés diélectriques de la glace obtenue à partir d'un très faible taux d'irréversibilité.
Coll. Int. PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

BERGER E. - CLAUSSE M. Anomalies du comportement diélectrique de la glace au-dessous de -35°C.
Coll. Int. PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

BERNAL J.D. - FOWLER R.H. A Theory of Water and Ionic Solution with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. Journal of Chem. Phys. 1 - 8 - 515 (1933)

BJERRUM N. Structure and Properties of Ice. Science 115 - 11 - 385 (1952)

BLICKS H. - EGGER H. - RIEHL N. Zur Verteilung von Fremdsubstanzen in Eis-Einkristallen.
Phys. Kondens. Materie 2 - 419 (1964)

BLICKS H. - DENGEL O. - RIEHL N. Diffusion von Protonen (Tritonen) in reinen und dotierten Eis-Einkristallen.
Phys. Kondens. Materie 4 - 375 (1966)

BOITELET F. Evolution des propriétés diélectriques de la glace macroscopique ordinaire H_2O et lourde D_2O.
Communication privée PAU (1970)

BONED C. Propriétés diélectriques des émulsions de glace en fonction de la température entre -140°C et 0°C.
Coll. Int. PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

BRADLEY R.S. The Electrical conductivity of Ice. Trans. Faraday. Soc. 53 - 687 (1957)

BRIDGMAN P.W. Journal of Chem. Phys. 5 - 964 (1937)

BULLEMER B. - RIEHL N. Bulk and Surface Conductivity of Ice. Solid State Communications 4 - 447 (1966)

CAMP P.R. - KISZENICK W. - ARNOLD D. Electrical conduction in Ice.
Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968)
Physics of Ice. Plenum. NEW-YORK (1969) 450

CARTE A.E. Air Bubbles in Ice. Proc. Phys. Soc. (South Africa) 773 - 757 (1961)

CAZABAN-MARQUE R. Evolution des Propriétés diélectriques de la glace macroscopique dopée de NH_4Cl. Communication privée PAU (1971)

CHAI S.Y. - VOGELHUT P.O. Activation Energy of Direct-Current Electrical Conductivity of Ice HF and NH_3 Added. Science 148 - 3672 - 1595 (1965)

CHAN R.K. - DAVIDSON D.W. - WHALLEY E. Effect of Pressure on the Dielectric Properties of Ice I. Journal of Chem. physics 43 - 7 - 2376 (1965)

CLAUSSE M. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions. Thèse de Doctorat d'Etat - PAU - (1971)

COLE K.S. - COLE R.H. Dispersion and absorption in dielectrics. Journal of Chem. Physics 9 - 4 - 341 (1949)

COLE R.H. Journal of Chem. Physics 27 - 33 (1957)

COLE R.H. Correlation Function Theory of Dielectric Relaxation. Journal of Chem. Physics 42 - 2 - 637 (1965)

CROSS J.O. The Electret effect in Ice. Journal Electrochem. Soc. 115 - 1 - 42 (1968)

DANIEL V.V. Dielectric Relaxation. Academic Press LONDON and NEW-YORK (1967)

DANSAS P. - SIXOU P. Elimination des phénomènes aux électrodes dans l'étude de spectres hertziens d'absorption de diélectriques présentant une conductivité notable, par emploi de l'effet Maxwell-Wagner. Revue générale de l'Electricité 76 - 4 - 726 (1967)

DANTL G. Die elastischen Moduln von Eis-Einkristallen. Phys. Kondens. Materie 7 - 390 (1968)

DAVIDSON D.W. - COLE R.H. Dielectric relaxation in glycerol Propykne glycol and n-Propanol. Journal of Chem. Physics 19 - 1484 (1951)

DEBYE P. Polar molecules. Dover Publications NEW-YORK (1945)

DENGEL O. - RIEHL N. - SCHLEIPPMANN A. Messungen der Dielektrizitätslonstanten von reinem und NH_4F dotiertem Eis. Physics Kondens. Materie 5 - 2 - 83 (1966)

DROST-HANSEN The Water-Ice Interface as Seen from the liquid state. Journal of Colloid and Interface Science 25 - 131 (1967)

DUBARRY-CLAUSSE D. Domaine de métastabilité des solutions aqueuses de NH_4Cl. Coll. Int. PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

DUPUY D. Etude de la glace tempérée de glacier à l'aide de mesures thermiques et diélectriques. Thèse de Doctorat d'Etat GRENOBLE (1970)

EIGEN M. - De MAEYER L. Self Dissociation and protonic charge transport in water and Ice. Proc. Roy. Soc. LONDON A 247 - 505 (1958)

ENGELHART H. - BULLEMER B. - RIEHL N. Protonic conduction of Ice. Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968) Physics of Ice . Plenum Press. NEW-YORK (1969) 416

EVRARD G. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace obtenue par voie irréversible. D.E.S. - BORDEAUX-PAU - (1967)

EVRARD G. Evolution des propriétés diélectriques des émulsions de glace ; cinétique de l'évolution et spectre des énergies d'activation. Coll. Int. PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

EVRARD G. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace obtenue par voie irréversible. Thèse de Doctorat d'Etat PAU (1971)

EYRING H. The Theory of rate processes NEW-YORK (1941)

FLETCHER N.H. Surface structure of Water and Ice. Phil. Mag. 18 - 1287 (1968)

FRANK H.S. Covalency in the Hydrogen bound and the properties of Water and Ice. Proc. Royal Soc. LONDON A 247 - 481 (1958)

FREYMANN R. - SOUTIF M. La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie . Dunod (1960)

FRÖHLICH H. Theory of dielectrics. Oxford Clarendon Press (1949)

GLEN J.W. Structure and Point defects of Ice : their effect on the electrical and mechanical properties. Sci. Prog. OXFORD 57 - 1 (1969)

GOUGH S.R. - DAVIDSON D.W. Dielectric Behaviour of Cubic and Hexagonal Ices at low Temperatures. Journal of Chem. Phys. 52 - 10 - 5442 (1970)

GRÄNICHER H. - JACCARD C. - SCHERRER P. - STEINEMANN A. Dielectric Relaxation and the Electrical conductivity of Ice crystals. Disc. Faraday Soc. 50 - 63 (1957)

GRÄNICHER H. Properties and Lattice Imperfections of Ice Crystals and the Behaviour of H_2O - HF Solid Solutions. Phys. Kondens. Materie 1 - 1 (1963)

GRÄNICHER H. Lattice disorder and physical properties connected with the Hydrogen arrangement in ice crystals. Proc. Roy. Soc. A - 247 - 453 (1958)

GRÄNICHER H. Review on problems of the physics of ice. Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968) Physics of Ice , Plenum Press. NEW-YORK (1969) 1

GRÄNICHER H. Evaluation of dielectric dispersion data. Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968) Physics of Ice , Plenum Press . NEW-YORK (1969) 1

GROSS G.W. The Workman Reynolds Effect and Ionic transfer processes at the Ice solution Interface. Journal of Geo. Phys. Research 70 - 10 (1965)

HAAS C. On diffusion, Relaxation and Defects in Ice. Physics Letters 3 - 3 - 126 (1962)

HALTENORTH N. - KLINGER J. Diffusion of Hydrogen Fluoride in Ice. Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968) Physics of Ice. Plenum Press. NEW-YORK (1969) 579

HEINMETS F. The effect of various biologic compounds on proton conductivity and activation energy in Ice. Annals NEW-YORK Academy of Sciences (1965)

HEINMETS F. - BLUM R. Conductivity Measurements on Pure Ice. Trans. Faraday Soc. 59 - 1141 (1963)

HUMBEL F. - JONA F. - SCHERRER P. Anisotropie der Dielektrizitätskonstante des Eises. Helv. Phys. Acta. 26 - 17 (1953)

HILL N. Dielectric properties and molecular Behaviour. Van Nostrand Reinhold Compagny LONDON (1969)

ITAGAKI K. Self-Diffusion in Single Crystals of Ice. Journal Phys. Soc. Japan 19 - 1081 (1964)

JACCARD C. Etude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace. Helv. Phys. Acta 32 - 2 - 81 (1959)

JACCARD C. Thermodynamics of Irreversible Processes Applied to Ice. Phys. Kondens. Materie 3 - 99 (1964)

JACCARD C. Mechanism of the Electrical conductivity in Ice. Ann. NEW-YORK Acad. Sci. 125 - 2 - 390 (1965)

JELLINEK H.H.G. Liquid - Like (transition) Layer on Ice. Journal of Colloïd and Interface Science 25 - 192 (1967)

JOHNSON J.F. - COLE R.H. Dielectric Polarization of Liquid and Solid Formic Acid. Journal of Amer. Chem. Soc. 73 - 4536 (1951)

KAHANE A. Experimental and theoritical studies on the d.c conductivity of Ice. Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968) Physics of Ice. Plenum Press. NEW-YORK (1969) 443

KELLY D.J. - SALOMON R.E. Dielectric Behaviour of $NaOH^-$ doped Ice. Journal Chem. Phys. 50 - 1 - 75 (1969)

KIRKWOOD J.G. Dielectric Polarization of Polar Liquids. Journal Chem. Phys. 7 - 911 (1939)

KOPP M. Processes on the surface of Ice. Surface Sciences 7 - 302 (1967)

LACHAISE J. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses. D.E.S. - BORDEAUX-PAU - (1968)

LAFARGUE C. - BABIN L. Propriétés diélectriques des émulsions à phase dispersée aqueuse. Proc. of the XIIth Colloque Ampère BORDEAUX (1963)

LAGOURETTE B. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions de glace de fortes fractions volumiques. D.E.S. - BORDEAUX-PAU - (1968)

LE BOT J. Sur l'absorption Debye hertzienne des ciments. Journal Phys. et Radium 18 - 638 (1957)

LE PETIT J.P. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace en hyperfréquences. Thèse de Doctorat d'Etat - PAU - (1971)

LEVI L. - LUBART L. On the Electric Properties of Ice Doped with NH_4F. Phys. Kondens. Materie 7 - 368 (1968)

LEVI L. - LUBART L. - ARIAS D. Electrical properties of Ice doped with different electrolytes. Trans. Faraday Soc. 62 - 7 - 1955 (1966)

MAC DONALD J.R. Theory of ac Space Charge Polarization Effects in Photoconductors, semi conductors and Electrolytes. Phys. Rev. 92 - 1 - 4 (1953)

MAC DONALD J.R. Note on theories of time Varying Space Charge Polarization. Journal Chem. Phys. 23 - 12 - 2308 (1955)

MASCARENHAS S. - ARGUELLO C. Studies on HF - Doped Ice thermoelectrets. Journal Electrochem. Soc. 115 - 4 - 386 (1968)

MASCARENHAS S. Charge and Polarization Storage in Ice crystals. Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968) Physics of Ice. Plenum Press. NEW-YORK (1969) 483

MOUNIER S. - SIXOU P. A Contribution to the Study of conductivity and dipolar relaxation in doped ice crystals. Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968) Physics of Ice. Plenum Press. NEW-YORK (1969) 562

MUGURUMA J. Effects of surface condition on the mechanical properties of ice crystals. Journal of Applied Physics T.2 - 1517 (1969)

MURPHY E.J. The concentration of Molecules on Internal Surfaces in Ice. Journal Chem. Physics. 19 - 12 - 1516 (1951)

NAKAYA U. - MATSUMOTO A. Evidence of the existence of a liquid like film on Ice surfaces. U.S. Army Snow, Ice and Permafrost Res. Estab Res. Paper 4 (1953)

ONSAGER L. - DUPUIS M. The electrical Properties of Ice. Rendiconti. Scuola. Inter. Fis. "Enrico Fermi" Corso 294 (1960)

ONSAGER L. - RUNNELS L.K. Diffusion and Relaxation Phenomena in Ice. Journal Chem. Phys. 50 - 3 - 1089 (1969)

OPLATKA G. Recherches sur les charges spatiales dans la glace. Helv. Phys. Acta 6 - 198 (1933)

PAULING L. The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press (1960)

PITZER K.S. - POLISSAR J. The Order-disorder Problem for ice. Journal Chem. Phys. 60 - 1140 (1956)

POWLES J.G. A calculation of the Static Dielectric Constant of Ice. Journal Chem. Phys. 20 - 8 - 1302 (1952)

RUEPP R. - KÄB M. Dielectric Relaxation, Bulk and Surface conductivity of ice single crystals. Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968) Physics of ice. Plenum Press. NEW-YORK (1969) 555

RUNDLE R.E. The Structure of Ice. Journal Chem. Phys. 59 - 680 (1955)

SEIDENSTICKER R.G. - LONGINI R.L. Impurity Effects in Ice. Journal Chem. Phys. 50 - 1 - 204 (1969)

SIEGLE G. - WEITHASE M. Interpretation of the Proton spin-Lattice relaxation in Hexagonal Ice. Int. Symp. on Phys. of Ice MUNICH (1968) Physics of ice. Plenum Press. NEW-YORK (1969) 571

SMYTH C.P. Dielectric behaviour and Structure. Mac Graw Hill Book Compagny (1955)

STEINEMANN A. - GRANICHER H. Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen. I - Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstante. Helv. Phys. Acta. 30 - 553 (1957)

STEINEMANN A. Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen. II - Dielektrische Untersuchungen an Eiskristallen mit eingelagerten Fremdatomen. Helv. Phys. Acta. 30 - 581 (1957)

TAMMANN G. Z. Anorg. All. Gem. Chem. 63 - 285 (1909)

TRUBY F.K. Hexagonal Microstructure of Ice crystals grown from the melt. Journal Appli. Phys. 26 - 12 - 1416 (1955)

VANDERBERG R.M. - ELLIS J.W. Different Ice forms under Ordinary Conditions. Journal Chem. Phys. 22 - 2088 (1954)

WEYL W.A. Surface Structure of Water and some of its physical and chemical Manifestations. Journal Colloïd. Sci. 6 - 389 (1951)

WILSON G.J. - CHAN R.K. - DAVIDSON D.W. - WHALLEY E. Dielectric properties of Ices II, III, V and VI. Journal Chem. Phys. 43 - 7 - 2384 (1965)

WORKMAN E.J. - REYNOLDS S.E. Electrical Phenomena Occuring during the Freezing of Dilute Aqueous Solutions and their possible Relation ship to Thunderstorm Electricity. Phys. Rev. 78 - 3 - 254 (1950)

WÖRZ O. - COLE R.H. Dielectric Properties of Ice I. Journal Chem. Phys. 51 - 4 - 1546 (1969)

YOUNG I.G. - SALOMON R.E. Dielectric Behaviour of Ice with HCl Impurity. Journal Chem. Phys. 48 - 4 - 1635 (1968)

ZAROMB S. - BRILL R. Solids Solutions of Ice and NH_4F and their Dielectric Properties. Journal Chem. Phys. 24 - 4 - 895 (1956)

VU et PERMIS D'IMPRIMER

PAU, le Novembre 1971

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

M. DESCOTES